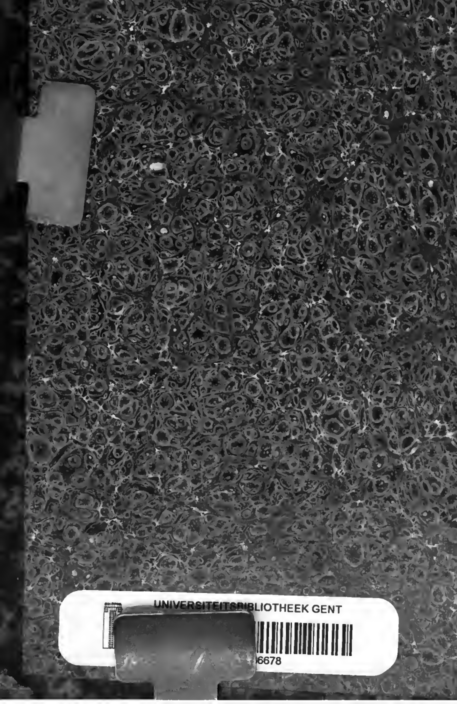
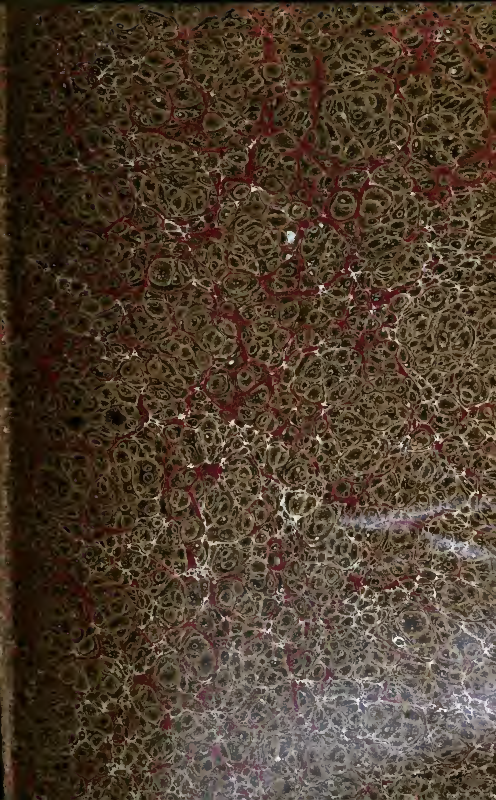










JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1869.

ERSTER BAND.

NEBST EINER STEINDRUCKTAFEL.

LEIPZIG, 1869.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

HUNDERT UND SECHSTER BAND.

NEBST EINER STEINDRUCKTAFEL.

LEIPZIG, 1869.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des hundert und sechsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Ueber die Farbstoffe der Rhamnusbeeren. Von W. Stein . 1

II. Trauben-Analysen. Von Dr. Alexander Classen . . 9

III. Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers. Von Adolf Lieben 10

IV. Ueber das Mesitylen 36

V. Ueber das Mesitylen. (Uvitinsäure. Trimesinsäure) . . . 40

VI. Ueber das Xylol und Methyltoluol 43

VII. Versuche mit Phosgen und Phosgenäther 49

VIII. Kleinere Notizen. Von Dr. A. C. Oudemans jun.

1. Ueber das Aussalzen der Seife 51
2. Eine merkwürdige Holzversteinerung 54
3. Analyse einer Smalte 55
4. Eine Zink-Eisen-Legirung 56
5. Analyse zweier Labradorite 56

IX. Notizen.

1. Darstellung des Alloxans 57
2. Synthese des Guajacols 58
3. Ueber das Atropin 59
4. Einige Salze der natürlichen und künstlichen Valeriansäure 60

Seite
5. Reduction der Unterschwefelsäure 61
6. Vierfachweinsaures Chinidin (Cinchonidin) 62
7. Ueber den Propylphycit 63
8. Synthese des Guanidins 63
9. Ueber Trichloracetal und die Bildung von Chloral . . 64

Zweites Heft.

X. Untersuchungen verschiedener Mineralien. Von R. Hermann.
1. Ueber Cyanochalcit, ein neues Mineral 65
2. Ueber den sogenannten Gibbsit von Chester-County in Pennsylvanien 68
XI. Ueber den Basalt nnd Hydrotachylyt von Rossdorf bei Darmstadt. Von Dr. Theodor Petersen in Frankfurt a./M. 73
XII. Ueber die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen. Von Max Schaffner. (Hierzu Tafel I.) . 82
XIII. Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers. Von Adolf Lieben. (Schluss) 94
XIV. Ueber einen Bestandtheil des Harzes von *Ferreira spectabilis*, *Fr. Allem. Leguminosae*, *VIII. Dalbergieae.* Von Fried. Wilh. Gintl 116
XV. Ueber die Acetonsäure 123
XVI. Notizen.
1. Tartronsäure aus Traubenzucker 125
2. Einige Eigenschaften des Rhodanammoniums 126
3. Ueber Diamidbenzol 127
4. Verbindung des Phenylhydrats mit Kohlensäure . . 128

Drittes Heft.

XVII. Ueber das Auswaschen der Niederschläge 129
XVIII. Gewinnung des Zinks auf nassem Wege 132
XIX. Die Sulfate des Antimonoxyds 134

Seite

XX. Mittheilungen. Von Dr. Theodor Petersen.
1. Chrompicotit von Dun Mountain 137
2. Magnetkies von Auerbach 141
3. Zur Kenntniss des Rothgiltigerzes 143
4. Ueber phosphorsauren Kalk und die Bedeutung des Apatits als Gemengtheil der krystallinischen Felsarten 145
XXI. Versuche zu Reduction des Niobium und Tantal. Von L. Marignac 152
XXII. Ueber Oxysulfobenzid 156
XXIII. Abkömmlinge der Zimmtsäure 158
XXIV. Ueber die Zimmtsäure und die ihr isomere Atropasäure 162
XXV. Neue Synthese aromatischer Säuren 164
XXVI. Isomerien der aromatischen Säuren 169
XXVII. Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern 171
XXVIII. Ueber Quecksilbernaphtyl und einige Naphtalinderivate 177
XXIX. Einige Derivate des Radicals Silicoallyl. Von C. Friedel und A. Ladenburg 180
XXX. Ein neuer mit dem Caprylalkohol isomerer Alkohol . 184
XXXI. Ueber das Mesitylen. Isoxylol und dessen Derivate . 186
XXXII. Ueber α-Hexylen und α-Amylen 188
XXXIII. Notizen.
1. Mineralanalysen 190
2. Enargit aus Californien 191
3. Zersetzung einiger Silbersalze durch kochendes Wasser 192

Viertes Heft.

XXXIV. Ueber die Patellarsäure, eine neue Flechtensäure und ihr Vorkommen in der *Parmelia scruposa (Patellaria scrup.)*. Von Curt Heinrich Weigelt 193
XXXV. Zur Kenntniss der Citronensäure 214
XXXVI. Einwirkung des Natriums auf Aetherarten 220
XXXVII. Ueber Nitroxyphenylschwefelsäure und Dichloroxyphenylschwefelsäure 223

Seite
XXXVIII. Ueber Methintrisulfonsäure 224
XXXIX. Ueber die Constitution der Beryllerde. Von Georg Klatzo 227
XL. Künstliche Bildung der Pyroxene und Peridote . . . 244
XLI. Notizen.
1. Ueber Amylendisulfinsäure 247
2. Beschränkte Oxydation der Aethylcrotonsäure . . 248
3. Wasserfreies salicyligsaures und salicylsaures Natron 249
4. Ueber citraconsauren Kalk 250
5. Chlorjodplatin 250
6. Versuche eines Systems der Elemente nach ihren Atomgewichten und chemischen Functionen. Von D. Mendeleeff 251
7. Bereitung der Jodsäure und des jodsauren Kalis . 251
8. Untersuchungen über den Einfluss, welchen Zufuhr und Entziehung von Wasser auf die Lebensthätigkeit der Hefezellen äussert 252
9. Ueber Aethyleneisenchlorür und über Perubalsam . 254
10. Ueber die kohlige Substanz der Meteoriten . . . 254
11. Das Aequivalentgewicht des Aluminiums . . . 254
12. Zur Darstellung des metallischen Urans 255
13. Ueber die Chlorpropionsäure 255
14. Methode zur Titrirung von Zink 256

Fünftes Heft.

XLII. Letzte Arbeiten von C. F. Schönbein.
1. Ueber das Wasserstoffsuperoxyd als Mittel, die fermentartige Beschaffenheit organischer Materien zu erkennen 257
2. Ueber den thätigen Zustand der Hälfte des in dem Kupferoxyd enthaltenen Sauerstoffs und ein darauf beruhendes höchst empfindliches Reagens auf die Blausäure und die löslichen Cyanmetalle 263
3. Ueber das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds in der Atmosphäre 270

Seite
XLIII. Mittheil. über Kohlenwasserstoffe. Von J. Fritzsche 274
XLIV. Ueber einige Benzol-Derivate. Von Dr. Friedrich Rochleder 293
XLV. Ueber Catechin und Catechugerbstoff. Von Dr. Fried. Rochleder 307
XLVI. Ueber das Verhalten des Narceïns gegen Jod. Von W. Stein 310
XLVII. Notizen.
1. Analyse eines Schmelzungsproducts aus Pompeji. Von Milan Nevole zu Prag 312
2. Ueber Dichloraldehyd 313
3. Einwirkung von Arsen- und Antimonwasserstoff auf Jod 314
4. Analyse einiger zum Färben dienender Insekten. Von Cl. Mène 314
5. Vorkommen von Stärkemehl im Eigelb 315
6. Ueber die Zerzetzbarkeit des Schwefelkohlenstoffs in der Hitze. Von W. Stein 316
7. Darstellung einiger Schwefelverbindungen des Eisens und Mangans 319
8. Isocitronsäure 320

Sechstes Heft.

XLVIII. Studien über Affinität in Ferridacetat-Lösungen, ohne Veränderung des Aggregatzustandes. Von Prof. A. Müller 321
XLIX. Chemische Untersuchung des Eozoongesteins von Raspenau in Böhmen. Von Prof. Dr. Robert Hoffmann in Prag 336
L. Dolomitischer Kalkstein von Cheynov bei Tábor in Böhmen. Von Prof. Dr. Robert Hoffmann in Prag 361
LI. Ueber die Zusammensetzung des Hanyn. Von Prof. A. Kenngott 363
LII. Ueber basische Zink- und Kupfersalze. Von Franz Reindel 371

Seite

LIII. Notizen.

1. Meteorit aus Süd-Afrika 379
2. Spec. Gew. und Siedepunkt von Chromsuperchlorid . . 380
3. Einfluss des Wassers auf einige Silicatgesteine . . . 381
4. Verbesserung der Methode das Silber in silberhaltigen Substanzen auf nassem Wege zu bestimmen. Von Stas 383
5. Zur Analyse des Gusseisens 383
6. Manganfluorür-Fluorid 384

Siebentes Heft.

LIV. Ueber das Sanguinarin, seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung. Von H. Naschold 385

LV. Ueber das Luteïn 414

LVI. Branntwein aus Rennthierflechte 416

LVII. Ueber Säuren der Milchsäure-Reihe.

1. Synthese neuer Glieder 417

LVIII. Das Verhalten des Wasserstoffs zum Palladium. Von Thom. Graham 426

LIX. Ueber den Fluorwasserstoff 437

LX. Ueber den Phosphorgehalt des Schmiedeeisens und Stahls 440

LXI. Einige stickstoffhaltige Phosphorverbindungen 442

LXII. Methode der Schwefelbestimmung 444

LXIII. Notizen.

1. Asparaginsäure und Glutaminsäure, Zersetzungsproducte des Legumins beim Kochen mit Schwefelsäure. Von H. Ritthausen 445
2. Ueber eine neue mit dem Toluidin isomere Base . . 446
3. Verhalten des Zinkäthyls gegen Sauerstoff 448

Achtes Heft.

LXIV. Ueber Isomerien bei den Naphtalinabkömmlingen. Von Louis Schaeffer 449

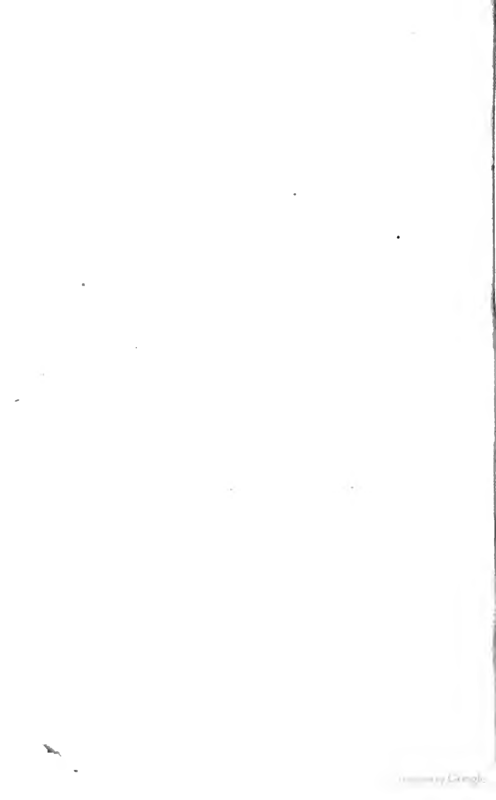
LXV. Ueber die Proteïnstoffe des Maissaamens. Von H. Ritthausen 471

Seite

LXVI. Ueber einige Bestandtheile von *Fraxinus excelsior* L. Von Dr. Wilh. Fried. Gintl 489

LXVII. Notizen.

1. Chemische Notizen. Von K. J. Bayer.
   1. Zinkeisenlegirung 501
   2. Pyrophosphorsaures Natron (Saures) 502
2. Berichtigung zu der Notiz über die Bestimmung des Jods in verschiedenen Flüssigkeiten, speciell im Harn. Von H. Struve 502
3. Affinage des Golds durch Chlor 503
4. Ueber Butyrosalicylhydrür und Butyrocumarinsäure . 504
5. Hamartit = Hydrofluocerit 506
6. Ueber das Dimethyl 507



I.

Ueber die Farbstoffe der Rhamnusbeeren.

Von

W. Stein.

Zweiter Theil *).

Das Rhamnin ist, wie früher angeführt wurde, sehr leicht spaltbar und das hierbei entstehende Rhamnetin findet sich schon abgespalten neben ersterem und Rhamningummi in den olivenfarbigen Rhamnusbeeren vor. Ich habe sowohl das durch Spaltung erhaltene, als das direct aus den Beeren gewonnene untersucht. Die grösste Schwierigkeit, welche bei derartigen Untersuchungen zu überwinden ist, besteht, wie bekannt, in der vollkommenen Reindarstellung der Substanzen. Welche Verunreinigungen im vorliegenden Falle zu entfernen waren, erhellt aus dem ersten Theile meiner Arbeit. Die weingeistige Lösung des rohen Rhamnetins wurde deshalb zuerst mit Bleizucker versetzt, so lange noch ein missfarbiger Niederschlag entstand; das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, nochmals filtrirt und durch Wasser portionenweise gefällt, damit durch Analysirung der einzelnen Portionen die Reinheit erkannt werden konnte. Nach dem Trocknen wurde mit Schwefelkohlenstoff oder mit Benzin ausgekocht. Einzelne Proben wurden überdies schliesslich portionenweise in kochendem Alkohol gelöst, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass sie fettfrei waren; denn die Entfettung hatte sich als nothwendig erwiesen, obgleich, wie schon früher angegeben worden ist, die Beeren selbst mit Petroleumäther ausgekocht waren. Obgleich es nun selbstverständlich ist, dass ein Rückhalt an Fett die Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff vergrössert, will ich doch nicht unterlassen, die Analyse einer

*) Dies. Journ. **105**, 97.

nicht entfetteten Probe voranzustellen: 0,153 = 0,3485 CO_2 und 0,0825 HO, d. i. C 62,120 und H 5,958 p.C.

Wie schwierig es indessen ist, das Fett vollständig zu entfernen, geht aus den nächstfolgenden Analysen hervor. Das Präparat war mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht worden. Der gelöste Antheil a wurde durch Schwefelkohlenstoff entfettet. Der ungelöste Antheil b wurde ohne weiteres und unter gleicher Behandlung beim Trocknen analysirt.

a) 0,1585 = 0,349 CO_2 und 0,068 HO.

b) 0,187 = 0,407 CO_2 und 0,070 HO.

In 100.	a.	b.
C	60,051	59,677
H	4,766	4,181

In einem anderen Falle hatte ich eine ätherische Lösung des bereits auf gewöhnliche Weise entfetteten Rhamnetins durch Schwefelkohlenstoff gefällt, was mir indessen später nicht wieder gelang, und den in der schwefelkohlenstoffhaltigen Flüssigkeit gelösten Antheil a, sowie den ausgefällten b analysirt. Letzterer erwies sich nicht frei von Stickstoff und enthielt eine Spur Schwefel.

In 100.	a.	b.
C	61,032	58,635
H	4,264	3,837

Der Antheil a enthielt offenbar die ganze noch in dem ursprünglichen Präparate zurückgehaltene Menge an Fett.

Alle bis jetzt angeführten Proben waren im Schiffchen ausgetrocknet und b hatte dabei etwas über 1,5 p.C. Wasser verloren. Dennoch zeigte es, wie man sieht, die Zusammensetzung, welche Hlasiwetz für ein aus weingeistiger Salzsäure beim Abdestilliren des Weingeistes ausgefallenes Quercetin fand. Es würde dies für mich nur eine willkommene Bestätigung der Identität von Rhamnetin und Quercetin sein, wenn ich nicht bei allen meinen übrigen Analysen, mit einer einzigen Ausnahme, stets mehr als 4 p.C. Wasserstoff gefunden hätte. Ich erhielt nämlich in 100 Th., bei 160—170° getrocknet, von

	1*).	2.	3.	4.
C	60,528	60,542	60,883	60,994
H	3,911	4,013	4,014	4,166

*) Diese Probe war bis zum Schmelzen erhitzt worden.

Das Mittel aus diesen Analysen ist C 60,736, H 4,026.

In fünf anderen Analysen, wo ich mit der Temperatur beim Trocknen nicht so hoch gegangen war, erhielt ich die Wasserstoffmengen von 4,181 bis 4,766, während die Kohlenstoffzahlen von 59,677 bis 60,528 schwankten. 61 p.C. Kohlenstoff, oder noch mehr, erhielt ich nur in drei Fällen, wo aber die vollständige Entfettung zweifelhaft war. Die Zahlen, welche Schützenberger in seiner neuesten Arbeit anführt (Annal. de Chim. et Phys., sept. 1868, p. 118 ff.), erscheinen mir daher, wenn nicht ausser dem von mir beobachteten noch ein zweites Rhamnetin existirt, zu hoch.

Im Uebrigen sind die obigen Zahlen keineswegs unvereinbar mit den für das Quercetin gefundenen, und die Identität beider Stoffe darf, glaube ich, um so unbedenklicher ausgesprochen werden, da dieselben in ihrem übrigen Verhalten keinerlei ins Gewicht fallende Verschiedenheiten zeigen.

Das Verhalten des Rhamnetins beim Schmelzen mit Kalihydrat fand ich, der äusseren Erscheinung nach, vollkommen mit dem Quercetin übereinstimmend, und aus der geschmolzenen Masse stellte ich Phloroglucin und Quercetinsäure mit allen von Hlasiwetz angegebenen Eigenschaften, leider jedoch in zu geringer Menge dar, um sie der Analyse unterwerfen zu können. Wichtiger als die Elementaranalyse erscheint mir überdies die Mengenbestimmung beider Producte, welche aber sehr schwierig und wohl auch für das Quercetin noch nicht ausgeführt ist.

Als ein Nebenproduct der Schmelzung des Quercetins hat Hlasiwetz das Alphaquercetin erhalten. Auch ich erhielt ein äusserlich mit der Beschreibung dieses Körpers übereinstimmendes Product. Es färbte sich dieses aber mit Kalilösung nicht grün und enthielt mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, als das von Hlasiwetz, nämlich C 63,486, H 5,646; wonach es mit dem Quercetin homolog sein könnte.

Die Löslichkeit des Rhamnetins in kochendem Alkohol fand ich im Maximum wie 1 : 58,5 (die Lösung war durch Kochen bereitet und dann kochend abgedampft bis sich Rhamnetin ausschied). Für das Meletin (Quercetin) fand ich früher 1 : 18,2. Damals hatte ich indessen den Alkohol nur mit

einem Ueberschusse des Meletins gekocht. Wenn ich nun eine ähnlich bereitete Lösung ebenfalls bis zur beginnenden Ausscheidung von Meletin verdampfte, so war das Verhältniss sogar nur 1 : 9.

Die ätherische Lösung, welche der alkoholischen ähnlich, doch in der Kälte hergestellt war, zeigte für das Rhamnetin ein Lösungsverhältniss im Maximum von 1 : 76. Für Meletin fand ich 1 : 65. Wasser hatte bei längerem Kochen $^1/_{2418}$ Rhamnetin und von Meletin $^1/_{2107}$ aufgenommen*).

Auch ich habe, wie Schützenberger, die Beobachtung gemacht, dass ein Theil des Rhamnetins leichter, ein anderer schwieriger in Alkohol und Aether löslich ist. Aber das Rhamnetin ist nicht der einzige Körper, welcher ein solches Verhalten zeigt. Ich habe es beim Bixin, Morindin, Melin und Meletin, andere haben es bei anderen Stoffen wahrgenommen. Obgleich ich nicht glaube, eine für alle Fälle genügende Erklärung geben zu können, so ist es mir nach meinen Erfahrungen doch nicht zweifelhaft, dass 1) der Grad der Reinheit und 2) der Grad der Dichtheit eine wichtige Rolle dabei spielen. Ich habe sehr häufig ganz deutlich gesehen, wie die Löslichkeit abnahm in dem Maasse als der Stoff reiner wurde und allgemein bekannt ist, dass solche Körper, einmal vollständig getrocknet, sich weit schwieriger als im Momente ihrer Ausscheidung lösen. Beweis u. a. der in der Anmerkung mitgetheilte Fall, sowie das Rhamnetin selbst, welches nach seiner Ausscheidung aus alkoholischer Lösung durch Wasser, im noch feuchten Zustande sich in Alkohol auffällig leicht wieder löst. Uebrigens scheinen die quantitativen Versuche, welche ich aus Veranlassung der Be-

*) In einer früheren Arbeit über das Melin habe ich für dieses eine Löslichkeit in kaltem Wasser gefunden von 1 : 10941, während die Löslichkeit in kochendem Wasser 1 : 158 ist. Dieser sehr bedeutende Unterschied hat jedenfalls Veranlassung gegeben, dass in Gmelin's Handbuche bei der ersten Zahl sich ein Fragezeichen befindet. Die Sache hat aber ihre Richtigkeit, insofern als durch Digestion des Melins mit kaltem Wasser nur eine Spur gelöst wird Die Zahl selbst beruht dagegen auf einem Schreibfehler, denn anstatt 10941 sollte es 19327 heissen.

merkung Schützenberger's angestellt habe, darauf hinzuweisen, dass *das Löslichkeitsverhältniss* nicht oder kaum verschieden und nur *das Zustandekommen der Lösung* erschwert ist. Es löste sich nämlich 1 Th. schwer lösliches Rhamnetin in 76 Aether, während es mir nicht gelang, mehr als 1 Th. leicht lösliches in 90,5 Aether zu lösen. Von Alkohol bedurfte das schwer lösliche Rhamnetin 61,6, das leicht lösliche nur 58,5.

In Schwefelkohlenstoff fand ich das Rhamnetin in geringer Menge; noch weniger in Chloroform und beinahe gar nicht in Benzin löslich.

Beim Erhitzen verhielt es sich ganz so wie Quercetin; ebenso gegen Chlorkalk *), Eisenchlorid, essigsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd und Natronlauge. Auch eine andere, interessante Erscheinung ist beiden gemeinsam. Wenn nämlich wenig Rhamnetin mit viel Zucker, etwas gelöschtem Kalk und destillirtem Wasser erhitzt und dann filtrirt wird, so zeigt das Filtrat im durchgehenden Lichte eine gelbe, im zurückgeworfenen eine schön grüne Farbe und ebenso verhält sich Meletin. Auch die Lösung beider in Essigsäurehydrat zeigt einen ähnlichen Dichroismus auf Zusatz geringer Mengen einer Thonerdeverbindung, welche durch Essigsäure nicht gefällt wird; desgleichen die Lösung im Weingeist allein oder Weingeist mit Salzsäure auf Zusatz von Thonerdesalz. Alkalische Kupferlösung schien dagegen von Rhamnetin schneller reducirt zu werden, als von Meletin.

Wenn man nun den angeführten Verschiedenheiten einen grösseren Werth beizulegen geneigt ist, als ich, so kann man das Rhamnetin allerdings nicht für identisch mit dem Meletin halten; es ist aber wenigstens als isomer damit anzusehen

Das *Rhammingummi*, welches sich neben dem Rhamnetin bei der Spaltung des Rhamnins bildet und schon fertig in den olivenfarbigen Beeren vorkommt, wird im Vacuum getrocknet als gummiartiger, gelblich gefärbter Rückstand erhalten, welcher bis auf 100° erhitzt sich braun färbt und einen bitteren Geschmack annimmt, auch nach *Caramel* riecht. Derselbe

*) Vergleiche den ersten Theil dieser Arbeit.

ist im Wasser und wässerigem Weingeist löslich, in kaltem Aether und absolutem Alkohol scheinbar unlösiich. Weder die wässerige, noch die weingeistige Lösung werden durch Bleizucker oder Bleiessig gefällt. Schützenberger hat diesen Körper sehr süss schmeckend erhalten, was mir nicht gelungen ist. Auch wenn ich die Lösung in Wasser längere Zeit stehen und sehr langsam verdunsten liess, dann wieder löste etc., blieb die Substanz geschmacklos. Da indessen Schützenberger grössere Mengen davon zu seiner Verfügung hatte, so kann ein Irrthum nicht vorliegen und man wird bis auf weiteres annehmen müssen, dass dieser Körper süss schmeckend und geschmacklos vorkommen kann. Der letztere hat die allergrösste Aehnlichkeit mit dem früher von mir untersuchteu Melinzucker, welcher deshalb auch besser als Melingummi bezeichnet wird.

Bei der Spaltung des Rhamnegins erhielt Schützenberger 42,79 p.C. Rhamnetin aus demselben. Ich erhielt mit Rhamnin folgende Zahlen:

1) 0,530 Rhamnin = 0,186 Rhamnetin,

2) 0,640 Rhamnin = 0,228 Rhamnetin.

In beiden Fällen war die Spaltung mit Rhamniuferment bewirkt worden.

3) Bei Spaltung einer, bedauerlicherweise nicht gewogenen Menge Rhamnin mit verdünnter Schwefelsäure wurden erhalten: Rhamnetin 0,379 und bei 80° getrocknetes Gummi 0,651.

In Procenten des Rhamnins ausgedrückt, betragen die Mengen

	1.	2.
des Rhamnins	35,09	35,6.

Von 100 Th. der Producte beträgt

	3.
das Rhamnetin	36,8.

Wenn nun auch die von mir erhaltenen Zahlen mit denen von Schützenberger nicht übereinstimmen, so beweisen beide zusammengenommen doch unzweifelhaft, dass aus dem Rhamnin durch Spaltung viel weniger Rhamnetin erhalten wird, als Quercetin aus Melin oder Quercitrin, d. h. dass das

Rhamnin ein Plyglucosid ist*). Hieraus und aus der amorphen Beschaffenheit des Rhamningummi erklären sich die Verschiedenheiten in den Eigenschaften des Rhamnins mit dem Quercitrin und dem Melin.

Was die Zusammensetzung betrifft, so weisen die Analysen von Schützenberger, wie die meinigen, deren später noch Erwähnung geschehen wird, nach, dass das Rhamningummi nicht den Kohlehydraten angehört, wie ich es früher schon für den analogen Spaltungskörper des Melins und Quercitrins angenommen habe. Hlasiwetz hat zuerst durch die Analyse des krystallisirbaren Quercitrinzuckers den factischen Beweis für die Richtigkeit meiner Ansicht geliefert und sich dahin ausgesprochen, dass es wohl Quercitrine mit verschiedenen Zuckerarten geben werde. Dies ist gewiss richtig, wenn man die zur Melingruppe gehörigen Körper als Quercitrine bezeichnet und es liefert das Rhamnin dafür ein recht schönes Beispiel. Es ist indessen nicht so zu verstehen, als ob das Quercitrin bei gleichen Eigenschaften das eine Mal einen anderen Zucker enthalte, als das andere Mal.

Durch den Umstand, dass mehr als 1 At. Rhamningummi mit 1 At. Rhamnetin in dem Rhamnin vereinigt sind, entfernt sich dessen Zusammensetzung von der des Quercitrins. Dasselbe kann daher nicht, wie ich am Schlusse des ersten Theils meiner Arbeit noch glaubte, isomer mit Quercitrin sein und muss mehr Wasserstoff- als Sauerstoffatome enthalten. In der That sind auch die Zahlen für die Wasserstoffprocente grösser als beim Quercitrin. Ich nehme jedoch zur Zeit noch Anstand, eine Formel dafür vorzuschlagen.

Die Analyse des Rhamningummi ist aus demselben Grunde schwierig, welchen ich schon bei dem Melingummi erörtert habe. Es lässt sich indessen seine Zusammensetzung aus der des Rhamnetins in Verbindung mit dem Mengenverhältnisse

*) Da zur Zeit nicht mehr bezweifelt werden kann, dass die Glieder der Melingruppe bei ihrer Spaltung eine der Zusammensetzung nach dem Mannit ähnliche Verbindung liefern, so werden sie nach Hlasiwetz's Vorschlag am zwekmässigsten Mannide oder vielleicht besser, weil weniger leicht zu Verwechselungen Anlass bietend, Dulcoside genannt.

des letzteren bei der Spaltung, wie ich glaube, mit mindestens ebenso grosser Sicherheit berechnen, als durch Analyse finden.

Das Mittel aus meinen Versuchen 1 und 2 ergiebt für 100 Rhamnin 35,348 Rhamnetin. Darin sind enthalten $\frac{60,736 \times 35,348}{100}$ Kohlenstoff und $\frac{4,026 \times 35,348}{100}$ Wasserstoff. Zieht man die Producte von den entsprechenden Procenten des Rhamnins ab, so erhält man C 32,848, H 4,040 für 64,652 wasserfreies Rhamningummi und demnach für 100: C 50,805, H 6,250. Eine bei 110° getrocknete Probe hat mir Folgendes ergeben: 0,1885, Asche 0,004, Wasser 0,045, CO_2 0,332, HO 0,108; für 100 Th. also C 50,305, H 6,666 = $C_{12}H_{20}O_8$.

Bei 90° getrocknete Proben haben mir geliefert in 100 Th.

	1.	2.
C	45,406	46,231
H	7,502	7,104

Nr. 1 = $C_{12}H_{22}O_9$.

Zum Schlusse sind nun noch einige Worte über die Zusammensetzung des Xanthorhamnins (Rhamnegins) und über das unlösliche Rhamnin Lefort's zu sagen.

Wenn Gellatly für sein Xanthorhamnin dieselben procentischen Zahlen gefunden hat, wie Lefort und Schützenberger für das Rhamnegin, welche von den meinigen abweichen, während die verschieden benannten Stoffe zweifellos dieselben sind, so möchte ich den Grund der Abweichung in einem verschiedenen Wassergehalte der Substanzen suchen. Ich habe jedoch im ersten Theile meiner Arbeit angeführt, dass das Rhamnin anfänglich reichlich Stickstoff enthalten habe, welcher nur durch wiederholte Reinigung bis auf eine Spur sich habe entfernen lassen. Dieses stickstoffhaltige Rhamnin hat mir ebenfalls niedrigere Kohlenstoffzahlen gegeben und zwar ein Mal 50,2, ein anderes Mal 52,896 p.C.

Was aber das „unlösliche Rhamnin" von Lefort betrifft, welches auch Schützenberger noch aufrecht erhält, so muss ich bezweifeln, dass es eine selbstständige Art von Rhamnusfarbstoff darstellt. Ich habe nämlich einen Theil des Materials zu den von mir angeführten Analysen des Rhamnetins auf dieselbe Weise gewonnen, wie Lefort es für

sein Rhamnin vorschreibt, und wäre wohl dabei auf dieses aufmerksam geworden, sofern es wirklich existirt. Ich habe aber das rohe Rhamnetin, wie früher beschrieben, gereinigt, und zweifle nicht, dass bei einer solchen Behandlung auch das unlösliche Rhamnin von **Lefort** sich reinigen lassen wird.

II.

Trauben-Analysen.

Von

Dr. Alexander Classen.

Die analysirten sehr reifen Trauben:

I. Franken oder Oesterreicher,
II. Weisse Gutedel,
III. Rothe Gutedel,

waren im September 1868 auf dem Traubenmarkte zu Kreuznach gekauft.

Von I gaben 1574 Grm., von II 1580 Grm., von III 1576 Grm. rohe Trauben, nach Abfall der Stengel, je 1500 Grm. abgepflückte Traubenkörner; die Stengel betrugen also im Durchschnitt 4 p.C.

Es ergaben 1500 Grm. Traubenkörner beim Pressen durch mittelfeine Leinwand von

I 865,5
II 951
III 1032 Grm. Saft;

von 1000 Grm. Traubenkörnern wurden also an Saft gewonnen:

I. 577 Grm.
II. 634 „
III. 688 „

Derselbe enthielt in 10000 Th.:

	I.	II.	III.
Feste Bestandtheile bei 100° C. .	1644	1897	2046
Traubenzucker	1499	1624	1740
Freie Säure	72	68	48
Asche	27,83	30,95	40,08

Der Traubenzucker wurde mit Kupferlösung titrirt, die auf reinen Traubenzucker in ihrer Stärke geprüft worden

war. Die freie Säure wurde mit titrirter Kalilösung bestimmt und als Aepfelsäure berechnet.

Aschenbestandtheile in 10000 *Th. Most:*

	I.	II.	III.
Chlor	0,11	0,23	0,24
Schwefelsäure	1,02	1,78	1,68
Phosphorsäure	4,64	5,00	5,63
Kieselsäure	0,76	0,45	0,66
Kali	17,88	20,54	28,64
Natron	0,12	0,36	0,58
Magnesia	1,32	0,88	1,05
Kalk	1,84	1,44	1,22
Eisenoxyd	0,09	0,15	0,20
Manganoxyd	0,05	0,12	0,18
	27,83	30,95	40,08

In 100 Th. Asche sind demnach enthalten:

	I.	II.	III.
Chlor	0,39 p.C.	0,74 p.C.	0,59 p.C.
Schwefelsäure	3,67 „	5,75 „	4,19 „
Phosphorsäure	16,67 „	16,16 „	14,05 „
Kieselsäure	2,73 „	1,45 „	1,65 „
Kali	64,25 „	66,37 „	71,45 „
Natron	0,43 „	1,16 „	1,44 „
Magnesia	4,74 „	2,84 „	2,62 „
Kalk	6,61 „	4,65 „	3,05 „
Eisenoxyd	0,32 „	0,48 „	0,40 „
Manganoxyd	0,18 „	0,39 „	0,45 „

Aachen, 9. December 1868.

III.

Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers.

Von

Adolf Lieben.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Novbr. u. Decbr. 1867.)

I. Abhandlung.

Untersuchungen über den gechlorten Aether und seine Derivate.

Meine Untersuchungen haben zu dem überraschenden Resultate geführt, dass die 2Cl, die in dem ersten Product der

Einwirkung von Chlor auf Aethyläther enthalten sind, nicht symmetrisch zwischen die zwei Aethylradicale des Aethermoleküls vertheilt sind, wie nach der gewöhnlichen Vorstellung zu erwarten war, sondern dass sie beide in einem einzigen Aethylradical enthalten sind. Daraus ergab sich auch die Nothwendigkeit, die früher übliche Nomenclatur abzuändern und das erwähnte erste doch 2Cl enthaltende Substitutionsproduct des Aethers mit *Bichloräther* zu bezeichnen.

Darstellung und Eigenschaften des Bichloräthers.

Die Darstellung des Bichloräthers ist zwar etwas zeitraubend, bietet aber keine Schwierigkeiten. Da die Einwirkung des Chlors auf Aether ziemlich heftig ist und leicht an dem Pnnkte, wo das Chlor in den Aether eintritt, Feuererscheinung eintreten kann, so ist es zweckmässig, am Beginne der Operation den Aether auf 0° zu kühlen. Unter diesen Umständen wird das Chlor zunächst nur absorbirt und die Einwirkung beginnt erst nach einigen Stunden. Der Aether (natürlich rein und vollkommen wasserfrei) befindet sich dabei in einem Kolben oder einer Flasche, die durch einen doppelt durchbohrten Kork geschlossen ist. Auf der einen Seite tritt das vorher gewaschene und getrocknete Chlorgas ein, auf der anderen erhebt sich eine mit angeblasenen Kugeln versehene Aufsteigröhre oder ein umgekehrter Liebig'scher Kühler, um den fortgerissenen Aetherdampf zu verdichten und rückfliessen zu lassen. Man lässt allmählich die Temperatur des Aethers auf die gewöhnliche Temperatur steigen und kühlt blos zeitweise durch Zusatz von kaltem Wasser oder von etwas Schnee, wenn der Aether sich durch die chemische Einwirkung stark erwärmt, wie dies namentlich bei raschem Chlorstrom zeitweise eintritt. Nach einiger Zeit (die Länge der Zeit hängt von der Menge des angewandten Aethers ab, also bei 1 Kilogrm. Aether etwa nach 10 Stunden) unterbreche ich die Einwirkung des Chlors und unterwerfe das Product der Destillation aus dem Wasserbade. Ich wende das Wasserbad an, obgleich der Bichloräther nicht unter 140° siedet, weil derselbe sich beim Sieden etwas zersetzt und daher zweckmässigerweise nicht allzuoft zum Sieden erhitzt werden

darf. Man erhält ein wasserhelles farbloses Destillat und eine gebräunte Flüssigkeit als Rückstand im Wasserbade.

Das Destillat wird wieder in derselben Weise wie früher der Einwirkung des Chlorgases unterworfen. Nach einiger Zeit wird die Operation wieder unterbrochen und das Product aus dem Wasserbade destillirt. Der gebräunte Rückstand wird mit dem früheren, der unterdessen in einer wohlschliessenden Flasche aufbewahrt worden sein muss, vereinigt, das wasserhelle Destillat neuerdings der Chloreinwirkung unterworfen u. s. w. In dieser Weise, abwechselnd mit Chlor behandelnd und destillirend, fährt man so lange fort, bis bei der Destillation im Wasserbade nichts mehr übergeht. Die vereinten Rückstände der successiven Destillationen im Wasserbade stellen eine rauchende dunkle Flüssigkeit dar. Dieselbe wird nun aus dem Oelbade destillirt, wobei es zweckmässig ist, etwas Platinblech in die Retorte zu bringen, und die Destillation wird unterbrochen, sobald ein in die Dämpfe tauchendes Thermometer 136° zeigt. Der dunkle Rückstand, der zum grossen Theil aus Bichloräther besteht, wird aufbewahrt und das farblose wasserhelle Destillat, das nichts anderes als ein Gemenge von Aether mit Bichloräther darstellt, neuerdings mit Chlorgas behandelt. Nach mehrstündiger Einwirkung wird das Product wieder wie oben aus dem Oelbade bis 136° destillirt, der dunkle Rückstand mit dem Hauptrückstande vereinigt und das Destillat einer neuen Behandlung mit Chlor unterworfen. Gewöhnlich ist in diesem Stadium die Menge des Destillats schon so sehr verringert, dass es nicht nöthig ist, die Reihe der Operationen, d. h. der abwechselnden Chloreinwirkung und Destillation weiter fortzusetzen.

Bei der letzten Behandlung mit Chlor streicht bald das Chlorgas unverändert durch den Aether und erfüllt sowohl die Aetherflasche wie die folgenden Theile des Apparats mit grünlicher Atmosphäre. Man unterbricht dann die Einwirkung. Die braunschwarze Flüssigkeit, die durch Vereinigung der bei 136° gebliebenen Destillationsrückstände erhalten worden ist, wird dann der fractionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil destillirt zwischen 140 und 147°

und stellt mehr oder minder reinen Bichloräther dar. Während der Destillation entweicht etwas Chlorwasserstoff, die siedende Flüssigkeit bräunt sich und man erhält stets farblose wasserhelle Destillate zugleich mit schwarzen Destillationsrückständen, die, wenn sie einer etwas höheren Temperatur ausgesetzt waren, auch eine etwas dickliche Consistenz annehmen. Es ist mir niemals gelungen, ein Product von völlig constantem Siedepunkt zu erhalten. Auch findet man bei den Analysen der bei 140—145° übergehenden Hauptfraction meist etwas mehr Kohlenstoff als der Formel des Bichloräthers entspricht. Aller dieser Umstände wegen habe ich besondere Sorgfalt darauf gewendet, mich zu überzeugen, dass die bei der Analyse erhaltenen Zahlen nicht blos zufällig der Formel des Bichloräthers entsprechen, dass hier kein Gemenge, sondern eine wohlcharakterisirte bestimmte Substanz vorliegt. Ich habe deshalb dieselbe als rein oder annähernd rein betrachtete Substanz wiederholten Destillationen unterworfen und nach jeder Destillation das Destillat analysirt. Es zeigte sich, dass weder Siedepunkt noch Zusammensetzung durch die Destillation erheblich verändert werden, trotz der dabei eintretenden Bräunung der siedenden Flüssigkeit; nur nimmt allerdings durch den Einfluss wiederholter Destillationen der Kohlenstoffgehalt langsam zu. Die Zersetzung durch Destillation ist also keine beträchtliche und damit der Zweifel beseitigt als ob die untersuchte Substanz nur ein Zersetzungsproduct sei. Ich habe mich andererseits durch fractionirte Destillation und Analyse der unter 140° übergehenden Partien überzeugt, dass dieselben nur ein Gemenge von Aether und Bichloräther sind.

Wenn man bei der Darstellung des Bichloräthers in der angegebenen Weise verfährt, so entsteht fast kein Quadrichloräther von Malaguti und man erhält eine gute Ausbeute.

Noch sei erwähnt, dass während der ganzen Dauer der Darstellung so wie bei der Aufbewahrung das Product sorgsam vor Feuchtigkeit geschützt werden muss, da es durch Wasser Zersetzung erleidet.

Die Analyse eines Products, das nicht öfter destillirt

worden war als zur Reindarstellung unbedingt nöthig erschien, gab folgende der Formel $C_4H_8Cl_2O$ entsprechende Zahlen:

0,3311 Grm. Substanz lieferten 0,4077 Grm. Kohlensäure und 0,1745 Grm. Wasser.

0,464 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit Kalk 0,9175 Grm. Chlorsilber und 0,0063 Grm. Silber.

100 Th. enthalten demnach:

	Ber.	Gef.
Kohlenstoff	33,57	33,58
Wasserstoff	5,59	5,86
Chlor	49,65	49,36
Sauerstoff	11,19	—
	100,00	

Die analysirte Substanz ist demnach Bichloräther. Man erhält meist bei den Analysen minder gut stimmende Zahlen als die eben angeführten; namentlich pflegt man für den Kohlenstoff etwas zu viel zu finden. Derartige Abweichungen, welche auf schwer zu trennende Verunreinigungen hindeuten, können jedoch den schon angeführten Thatsachen gegenüber keinen Zweifel an der Existenz oder Zusammensetzung des Bichloräthers erregen. Jedenfalls sind die im Folgenden zu beschreibenden zahlreichen Derivate geeignet, in dieser Hinsicht auch den letzten Zweifel schwinden zu lassen. Auf Bestimmung der Dampfdichte musste wegen der Zersetzbarkeit der Substanz bei höherer Temperatur verzichtet werden. Das *specifische Gewicht* bei 23° wurde gleich 1,174 gefunden. Der Siedpunkt liegt bei 140—145°.

Der Bichloräther stellt eine farblose wasserhelle Flüssigkeit dar, die mit leuchtender grüngesäumter Flamme brennt und einen scharfen an Salzsäure erinnernden Geruch besitzt. Er reagirt neutral, aber der auf blauem Lakmuspapier gemachte Fleck wird an der Luft (wohl durch Einwirkung der Feuchtigkeit) schnell roth.

Wasser zersetzt den Bichloräther sehr leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es bildet sich Salzsäure und die wässerige Lösung nimmt zugleich einen einigermaassen an Aldehyd erinnernden, aber doch viel schärferen und reizenderen Geruch an. Wenn man die wässerige Lösung destillirt, so tritt der erwähnte charakteristische Geruch bei den flüch-

tigsten Fractionen am stärksten hervor; dieselben werden auch wie Aldehydlösungen durch Kali verharzt und geben mit ammoniakalischem Silbernitrat einen Silberspiegel. Trotzdem ist bestimmt kein Aldehyd darin enthalten. Der Siedepunkt der flüchtigsten Fraction sinkt auch bei wiederholter fractionirter Destillation kaum unter 80° und wenn man dieselbe mit Aether mengt und Ammoniak einleitet, so erhält man keine Spur Aldehydammoniak. Ich werde später ausführlicher auf die Zersetzung des Bichloräthers durch Wasser zurückkommen. Hier sei nur noch erwähnt, dass wenn man den Bichloräther mit Kalilauge statt mit Wasser behandelt oder Kali zusetzt, nachdem man zuerst mittelst Wasser den Bichloräther zersetzt hat, in beiden Fällen eine sehr energische Reaction eintritt. Die Flüssigkeit schwärzt sich, es scheidet sich Chlorkalium zugleich mit etwas harzartiger Masse aus, und, wenn man destillirt, erhält man *Alkohol* im Destillat. Im alkalischen Destillationsrückstand konnte Essigsäure nachgewiesen werden.

Mit dem Bichloräther isomere Körper.

Man kennt zwei mit dem Bichloräther isomere Körper. Der eine ist das *Aethylidenoxychlorür*, das ich durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aldehyd erhalten habe*), der andere ist das von d'Arcet durch Einwirkung von Chlor auf rohes ölbildendes Gas dargestellte *Chlorätheral***).

Ersterer Körper siedet bei 116—117° und destillirt ohne Bräunung und ohne Zersetzung; auch sein spec. Gew. ist geringer als das des Bichloräthers. Die Constitution des Aethylidenoxychlorürs kann bei dem Umstande, dass es durch eine einfache Reaction aus Aldehyd entsteht und bei Zerlegung mit Wasser wieder glatt Aldehyd liefert, nicht zweifelhaft sein. Es hat durch Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure eine theilweise Ersetzung des Sauerstoffs im Aldehyd durch Chlor stattgefunden, und da ein Atom Sauerstoff ($O = 16$) untheilbar ist, so mussten um die Bildung eines zwischen Aldehyd und Aethylidenchlorür intermediären Products mög-

*) Compt. rend. t. **56**, p. 662. 1858.

) Ann. de chim. et de phys. t. **66. 1837.

lich zu machen zwei Moleküle Aldehyd an der Reaction Theil nehmen. Das Aethylidenoxychlorür muss demnach durch die rationelle Formel

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\}O = \begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ Cl \end{matrix}\right. \\ O \\ C\left\{\begin{matrix} Cl \\ H \\ CH_3 \end{matrix}\right. \end{matrix}$$

ausgedrückt werden.

Was das d'Arcet'sche Chloräthcral betrifft, so hat zuerst Regnault die Vermuthung ausgesprochen, dass dasselbe nicht sowohl aus dem Aethylengas als vielmehr aus beigemengtem Aetherdampf durch Einwirkung von Chlor entstanden sei. Seither findet man das Chloräthcral in den meisten Handbüchern als einfach gechlorten Aether aufgeführt und diese Meinung hat sich so sehr Geltung verschafft, dass selbst, nachdem ich durch Einwirkung von Chlor auf Aether das wirkliche erste Substitutionsproduct dargestellt und beschrieben hatte, in neuen Lehrbüchern das d'Arcet'sche Chloräthcral ohne weiteres mit dem von mir dargestellten Bichloräther für identisch erklärt wird. Ich halte diese Identificirung für unzulässig. Das Chloräthcral zeigt nach d'Arcet einen constanten Siedepunkt bei 180°, also um circa 38° höher als der Bichloräther. Während ferner der letztere Körper sich beim Sieden bräunt und theilweise zersetzt, so erwähnt nicht nur d'Arcet nichts ähnliches bei seinem Chloräthcral, sondern führt sogar eine genau stimmende Dampfdichtenbestimmung an, die er damit ausgeführt. Der Geruch des Bichloräthers ist scharf und greift selbst die Augen an, während das Chloräthcral einen süsslich ätherartigen Geruch besitzen soll.

So unvollständig nun auch die Beschreibung des Chloräthcrals ist, so sind doch alle Eigenschaften, die d'Arcet angiebt, von denen des Bichloräthers verschieden. Man kann demnach nur annehmen entweder, wenn man die Richtigkeit der Resultate d'Arcet's bezweifeln will, dass er überhaupt keinen bestimmten Körper, sondern ein bei 180° siedendes

Gemenge in Händen gehabt habe, das zufällig jener Zusammensetzung entsprach, oder, dass das Chloräthcral ein mit dem Bichloräther und mit dem Aethylidenoxychlorür *isomerer* Körper ist. Die Existenz eines solchen isomeren Körpers scheint mir von vorn herein wahrscheinlich und wenn man das Chlorätheral als *Aethylenoxychlorür* betrachtet, so wäre auch seine Bildungsweise aus Aethylen und Chlor bei Gegenwart von Feuchtigkeit nicht schwer zu begreifen. Die Constitution des Chlorätherals würde im Sinne dieser Voraussetzung durch die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} \left\{\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2 \end{matrix}\right. \\ \left\{\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2Cl \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} O$$

auszudrücken sein.

Ueber die Constitution des *Bichloräthers* geben die folgenden Untersuchungen wenigstens theilweisen Aufschluss. Sie haben zu der rationellen Formel

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

geführt, welche die Verschiedenheit des Bichloräthers von den eben besprochenen zwei isomeren Substanzen erklärt.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Bichloräther.

Ich habe diese Reaction so wie das dabei entstehende erste Product, den *Aethylchloräther*

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 . Cl . C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

in einer mit Bauer gemeinsam ausgeführten Arbeit*) bereits beschrieben. Da ich seither häufig Gelegenheit hatte diesen Körper, und zwar mitunter in ansehnlichen Mengen darzustellen, so dürften einige Erfahrungen über seine zweckmässigste Bereitung hier am Platze sein.

Das nöthige Zinkäthyl habe ich nach Alexeyeff und Beilstein's trefflicher Methode dargestellt und dabei ziemlich constant 63—65 p.C. der theoretisch sich berechnenden Menge Zinkäthyl erhalten. Für die Aethylchlorätherbereitung

*) Dies. Journ. **93**, 188.

wird das Zinkäthyl mit etwa $^3/_4$ seines Gewichts reinen wasserfreien Aethers gemischt und dann mit Hülfe einer mit einem Glashahn versehenen Kugelröhre der Bichloräther tropfenweise eingetragen. Das Gemenge von Zinkäthyl und Aether befindet sich dabei in einem langhalsigen Recipienten, der durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. Eine Bohrung dient dazu die oben erwähnte Kugelröhre aufzunehmen, in die andere ist eine kurze enge Röhre eingepasst, die mit einer Vertheilungsflasche in Verbindung steht und dazu dient entweder trockene Kohlensäure einströmen zu lassen oder auch den bei der Reaction sich entwickelnden Gasen, deren Menge nicht bedeutend ist, den Ausgang zu gestatten. Man lässt langsam die ersten Tropfen Bichloräther bei gewöhnlicher Temperatur in die Flüssigkeit fallen um die Reaction einzuleiten und umgiebt dann rasch den Recipienten mit Schnee oder Schneewasser. Bei zweckmässiger Oeffnung des Glashahnes, so dass regelmässig etwa alle Secunden ein Tropfen Bichloräther in die ätherische Lösung des Zinkäthyls fällt, verläuft die Reaction sehr glatt und ruhig, indem die dabei entwickelte Wärme vom Schnee absorbirt wird. Es ist wesentlich darauf zu achten, dass jeder Tropfen einfallenden Bichloräthers sogleich reagire, was sich durch ein zischendes Geräusch, Wärmeentwickelung und eine wallende Bewegung der Flüssigkeit, da wo ihre Oberfläche von dem Tropfen getroffen wird, zu erkennen giebt. Bei zu starker Kühlung oder bei zu langsamem Tropfen des Bichloräthers, was ungefähr auf dasselbe herauskommt, hört manchmal die Reaction auf. Man unterbricht dann die Einwirkung des Bichloräthers, zieht den Recipienten aus dem Schnee und leitet die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur wieder ein. Unterlässt man diese Vorsicht, so kann es vorkommen, dass sich eine grössere Menge noch nicht zur Reaction gekommenen Bichloräthers neben dem Zinkäthyl ansammelt und dann plötzlich mit explosionsartiger Heftigkeit einwirkt.

Unter allen Umständen nimmt die Reaction gegen Ende, wenn einmal der grösste Theil des Bichloräthers eingetragen ist und reagirt hat, an Energie ab, wohl aus dem Grunde, weil das noch vorhandene Zinkäthyl sich dann in viel grösserer

Verdünnung befindet als am Anfange der Reaction. Man zieht daher deu Recipienten aus dem Schnee uud führt die Eiuwirkung bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende. Man erkennt das Ende daran, dass die letzten Tropfen Bichloräther selbst auf die etwas erwärmte Flüssigkeit keine Einwirkung mehr äussern. Die Menge des so verbrauchten Bichloräthers stimmt fast genau mit der theoretisch berechneten überein. Auf $^1/_2$ Mol. Zinkäthyl, $Zn(C_2H_5)_2$, kommt 1 Mol. Bichloräther, $C_4H_8Cl_2O$. Man lässt zur totalen Vervollständigung der Reaction die roth gewordene Flüssigkeit unter zeitweisem Umschütteln noch 1—2 Stunden stehen oder erwärmt sie auch wohl gelinde im Wasserbade; schliesslich behandelt man sie mit Wasser. Im Falle noch Gasentwickelung und Zinkoxydhydratabscheidung stattfindet, wird zur Lösung des letzteren etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt, dann werden die beiden Schichten getrennt und die leichtere Oelschicht noch mit Wasser gewaschen. Die wässerige Schicht stellt eine Chlorzinklösung dar. Aus dem gewaschenen Rohproduct wird nun zunächst durch fractionirte Destillation der Aether abdestillirt und dann der Rückstand in einem mit einem aufsteigenden Liebig'schen Kühler verbundeuen Kolben mit ziemlich concentrirter *wässeriger* Kalilösung durch mindestens 6 Stunden gekocht. Die Behandlung mit Kali hat lediglich den Zweck, etwa noch vorhandenen Bichloräther zu zerstören. Früher wurde zum Zwecke der Reinigung alkoholische Kalilösung angewendet. Ich habe jedoch seitdem die Erfahrung gemacht, dass der Aethylchloräther selbst von alkoholischer Kalilösung, wenn auch nur langsam, angegriffen wird, während er der Einwirkung wässeriger Kalilösung vollkommen widersteht. — Nach dem Sieden mit Kalilauge findet man in dem Kolben zwei dunkelgefärbte Schichten über einander gelagert. Man destillirt ab, ohne sie zu trennen, und wechselt nur von Zeit zu Zeit die Vorlage. Man erhält Destillate, die stets aus zwei Schichteu bestehen. In den ersten Fractionen bildet das Wasser die schwerere untere Schicht, in den letzten ist es umgekehrt. Man hat daher als Product der Reaction wenigstens zwei Substanzen bekommen, die sich durch ihren Geruch nicht minder wie durch ihr specifisches Gewicht von

einander unterscheiden. Diejenige, die den niedrigeren Siedepunkt besitzt und zugleich leichter ist als Wasser, d. i. der Aethylchloräther, ist in bei weitem reichlicherer Menge vorhanden als die zweite, specifisch schwerere Substanz. Der rohe Aethylchloräther, der noch einerseits mit etwas Aether, andererseits mit der erwähnten höher siedenden Substanz verunreinigt ist, auch wohl etwas Alkohol enthalten kann, der durch Einwirkung des Kalis auf Bichloräther entsteht, wird vom Wasser, auf dem er schwimmt, getrennt, nochmals mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, endlich der fractionirten Destillation unterworfen. Die Fraction, die schliesslich von 138—144° übergeht, stellt ziemlich reinen Aethylchloräther dar. Ich habe der Beschreibung der Eigenschaften, wie ich sie in der citirten in Gemeinschaft mit Bauer ausgeführten Arbeit geliefert habe, nur beizufügen, dass während dort der Siedepunkt bei 137° angegeben ist, ich ihn in mehreren seitdem vorgenommenen Bereitungen stets um einige Grade höher, nämlich bei circa 141°, fand. Ausser der etwas verschiedenen Reinigungsmethode weiss ich sonst keinen Grund für die Verschiedenheit des Siedepunkts anzugeben. Den Analysen nach zu schliessen, war die Substanz in beiden Fällen rein. Man weiss übrigens, dass die Analyse in vielen Fällen (je nach der Natur der Verunreinigungen) ein trügerischer Maassstab für die Beurtheilung der Reinheit einer Substanz ist und ich glaube überhaupt, dass in den häufigen Fällen, wo man auf die Methode der fractionirten Destillation angewiesen ist, man sich nicht selten selbst täuscht, wenn man die mit Hülfe dieser Methode isolirten Substanzen auf Grund einer mit der Formel übereinstimmenden Analyse für völlig rein hält.

Einwirkung von Zinkmethyl auf Bichloräther.

Auch diese Reaction ist in der citirten Abhandlung bereits beschrieben worden. Bei der Reindarstellung des Methylchloräthers dürfte aus denselben Gründen wie oben beim Aethylchloräther wässerige Kalilösung den Vorzug vor alkoholischer verdienen.

Einwirkung von alkoholischer Kalilösung oder von Natriumäthylat auf Bichloräther.

Eine concentrirte Lösung von Aetzkali in Alkohol wirkt auf Bichloräther ganz in derselben Weise ein und liefert ganz dieselben Producte wie mit Alkohol getränktes Natriumäthylat. Letzteres ist in der Anwendung vorzuziehen. Ich werde daher im Folgenden nur die Einwirkung des letzteren beschreiben und bemerke ausdrücklich, dass die Beschreibung richtig bleibt, auch wenn der Leser überall wo von „Natriumäthylat" die Rede ist „alkoholische Kalilösung" gesetzt denkt. Der einzige Unterschied ist der, dass die Reactionen mit alkoholischer Kalilösung etwas weniger nett sind.

Aethoxylchloräther. Wenn man den Krystallbrei von Natriumäthylat, den man durch Einwirkung von Natrium auf absoluten Alkohol erhält, successive in kleinen Portionen in Bichloräther einträgt, so findet eine energische Reaction, sofortige Abscheidung von Chlornatrium und namentlich am Beginne der Reaction starke Wärmeentwickelung statt.

Es ist daher gut, das Kölbchen, in dem sich der Bichloräther befindet, von aussen mit Wasser zu kühlen. Die Reaction ist übrigens bei weitem nicht so heftig wie die durch Zinkäthyl hervorgebrachte, auch findet durchaus keine Gasentwickelung dabei statt. — Nachdem die berechnete Menge, nämlich 1 Mol. Natriumäthylat, NaC_2H_5O, auf 1 Mol. Bichloräther, $C_4H_8Cl_2O$, eingetragen worden ist, wobei man bemerkt, dass der scharfe Geruch des Bichloräthers sich in einen angenehm erfrischenden verwandelt, setzt man das Kölbchen, das die Mischung enthält, mit einem aufsteigenden Kühler in Verbindung und erhitzt durch circa 6 Stunden im Wasserbade um die Reaction zu vollenden. Man behandelt dann mit Wasser und trennt das dadurch abgeschiedene Oel von der wässerigen Lösung. Letztere enthält Chlornatrium, doch kein Salz einer organischen Säure.

Das durch Wasser abgeschiedene braungelb gefärbte Oel wird zur Reinigung mit ziemlich concentrirter wässeriger Kalilösung durch etwa 5 Stunden in einem mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kölbchen gekocht, dann von Kali getrennt und um es von Alkohol zu befreien, zuerst mit Wasser,

dann mit Chlorcalcinmlösung gewaschen. Schliesslich wird es mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil geht zwischen 156 und 160° über. Man sieht daher, dass in der Reaction hauptsächlich nur *ein* Product entstanden ist. Die folgenden Analysen zeigen, dass dies Product, das ich *Aethoxylchloräther* nenne, der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl \,.\, C_2H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

entspricht.

I. 0,2968 Grm. eines mit Anwendung von alkoholischer Kalilösung dargestellten Products gaben 0,5056 Grm. Kohlensäure und 0,2237 Grm. Wasser.

II. 0,5729 Grm. eines mit Anwendung von Natriumäthylat dargestellteu Products, das bei 156—158° destillirte, lieferten 0,9771 Grm. Kohlensäure. (Die Wasserbestimmung ging verloren.)

III. Fraction, die bei 158—161° destillirte, von derselben Bereitung wie in II. 0,5141 Grm. lieferten 0,8768 Grm. Kohlensäure und 0,3925 Grm. Wasser.

IV. Andere Bereitung mittelst Natriumäthylat. Fraction, die bei 157,5° destillirte. 0,4457 Grm. lieferten 0,7636 Grm. Kohlensäure und 0,341 Grm. Wasser.

V. Andere Bereitung mittelst Natriumäthylat. Fraction 157—159°. 0,325 Grm. lieferten 0,5553 Grm. Kohlensäure und 0,247 Grm. Wasser.

VI. Fraction 157—158°, von der Bereitung wie in V. 0,3985 Grm. lieferten 0,6917 Grm. Kohlensäure nnd 0,3082 Grm. Wasser. 0,4742 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit Kalk 0,4606 Grm. Chlorsilber und 0,0056 Grm. Silber.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.	Gef.					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	47,21	46,46	46,51	46,51	46,72	46,60	47,34
Wasserstoff	8,52	8,37	—	8,48	8,50	8,44	8,59
Chlor	23,28	—	—	—	—	—	24,41
Sauerstoff	20,99	—	—	—	—	—	—
	100,00						

Die mitgetheilten Analysen lassen wohl an der Zusammensetzung der Substanz, d. i. des Aethoxylchloräthers keinen Zweifel. Man wird in der Wahl einer den Analysen entsprechenden Formel um so weniger schwanken können, wenn man sich einerseits die Entstehung der Substanz durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Bichloräther und andererseits ihre gleich zu besprechende weitere Umwandlung in Biäthoxyläther gegenwärtig hält. Trotzdem wird man aus obigen Analysen den weiteren Schluss ziehen müssen, dass der Aethoxylchloräther, obwohl er in wiederholten Bereitungen stets denselben fast constanten Siedepunkt zeigte, doch niemals völlig rein erhalten worden ist. Für den Kohlenstoff wurde immer zu wenig, für das Chlor zu viel gefunden, und selbst die ziemlich scharfe Uebereinstimmung, welche die sub VI für Kohlenstoff und Wasserstoff gefundenen Werthe mit den aus der Formel berechneten zeigen, darf nicht als Beweis völliger Reinheit der analysirten Substanz gelten, da der gefundene Chlorgehalt nicht genau mit dem berechneten stimmt.

Es handelt sich hier offenbar um eine Verunreinigung mit einer chlorreicheren Substanz, die durch fractionirte Destillation nicht vollkommen beseitigt werden kann. (Diese Substanz ist vielleicht identisch mit der chlorhaltigen Substanz von irritirendem Geruch, die sich durch Einwirkung von Wasser auf Bichloräther bildet und von der später die Rede sein wird.) Ich habe aus diesem Grunde darauf verzichtet, das specifische Gewicht und die Dampfdichte des Aethoxylchloräthers zu bestimmen und mich darauf beschränkt seine Existenz und Zusammensetzung festzustellen.

Der Aethoxylchloräther ist eine wasserhelle farblose Flüssigkeit von höchst angenehmem erfrischenden Geruch, die bei 157—158° siedet, schwerer ist als Wasser (während der Aethylchloräther leichter ist als Wasser) und durch wässerige Kalilauge selbst beim Sieden nicht angegriffen wird. Seine Entstehung aus Bichloräther in der beschriebenen Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + NaC_2H_5O = \left.\begin{matrix} C_2H_3 . Cl . C_2H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + NaCl.$$

Biäthoxyläther. Wenn man statt ein Molekül Natrium-

äthylat auf ein Molekül Bichloräther einwirken zu lassen, wie dies oben geschehen ist, einen Ueberschuss von Natriumäthylat oder alkoholischer Kalilösung anwendet und das Gemenge im Wasserbade erhitzt, so bleibt die Reaction nicht bei der Bildung des Aethoxylchloräthers stehen, sondern schreitet weiter, indem auch das zweite Atom Chlor des Bichloräthers gegen Aethoxyl C_2H_5O ausgetauscht wird. Diese zweite Reaction vollzieht sich jedoch nur sehr langsam. Ich habe folgendes Verfahren am zweckmässigsten gefunden.

Man bereitet zuerst Aethoxylchloräther *) und schliesst ihn mindestens mit der berechneten Menge oder auch mit einem Ueberschuss von Natriumäthylat in Form eines Krystallbreis in Glasröhren ein. Die zugeschmolzenen Röhren werden hierauf im Oelbade bei 140 bis 150° durch circa 30 Stunden erhitzt. Sie enthalten dann einen reichlichen Niederschlag von Chlornatrium und eine klare gelbe Flüssigkeit. Beim Oeffnen zeigt sich, dass sich keine Spur von Gas bei der Reaction gebildet hat. Man behandelt nun mit Wasser und trennt die dadurch abgeschiedene mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von der wässerigen Lösung, die ausser Alkohol noch kaustisches Natron und Chlornatrium enthält. Die abgeschiedene Flüssigkeit, die sich durch angenehmen Geruch auszeichnet, wird dann noch mit Wasser und mit Chlorcalciumlösung gewaschen, endlich mit Chlorcalcium getrocknet. Der fractionirten Destillation unterworfen, erweist sich das Product als ein Gemenge zweier Substanzen, wovon die eine, die gegen 170° siedet, bei weitem den Hauptbestandtheil ausmacht, die andere bei etwa 70° siedende nur in kleiner Menge vorhanden ist. Bei den Destillationen ist es zweckmässig, um das Stossen beim Sieden zu vermeiden, etwas Platinblech in das Destillationskölbchen zu bringen.

Die flüchtigere etwas über 70° siedende Substanz besitzt

*) Wenn man wenig Zeit hat, so kann man auch die Bereitung des Zwischenproducts übergehen und statt seiner den Bichloräther selbst verwenden, indem man natürlich eine entsprechend grössere Menge Natriumäthylat (etwas mehr als 2 Mol. NaC_2H_5O auf 1 Mol. $C_4H_8Cl_2O$) in den Röhren mit ihm zusammenbringt. Das weitere Verfahren bleibt dasselbe.

einen höchst angenehmen Fruchtgeruch, ist leichter als Wasser, damit nicht mischbar, scheint sich aber in einem Ueberschuss zu lösen. Diese Eigenschaften deuten auf Essigäther hin. Auch die Resultate der Analyse stimmen annähernd damit überein, nur wurde stets etwas mehr Wasserstoff gefunden als der Formel des Essigäthers entspricht. Durch Zusatz von geschmolzenem Chlorcalcium wird die Substanz dickflüssig, kann jedoch schon durch Erhitzen im Wasserbade wieder davon abdestillirt werden. Natrium entwickelt daraus Wasserstoff, indem sich die Flüssigkeit zugleich in eine feste weisse Masse verwandelt; setzt man dann Wasser zu, so löst sich die feste Substanz auf, und es scheidet sich eine obere Flüssigkeitsschicht ab.

Die geringen Mengen, die mir bisher von dieser Substanz zu Gebote standen, haben mir noch nicht gestattet, ihre Natur mit einiger Sicherheit festzustellen.

Das Hauptproduct der Reaction zwischen Aethoxylchloräther und Natriumäthylat ist, wie schon erwähnt, eine zwischen 162 und 171°, und zwar am reichlichsten von 166 bis 169° destillirende wasserhelle Flüssigkeit. Die mit derselben vorgenommenen Analysen führten zu Resultaten, welche, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist, sehr annähernd der Formel des *Biäthoxyläthers*

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3(C_2H_5O)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

entsprechen.

I. 0,4116 Grm. einer zwischen 162 und 167° aufgefangenen Fraction lieferten 0,8854 Grm. Kohlensäure und 0,3995 Grm. Wasser.

II. 0,3741 Grm. einer von 167—171° aufgefangenen Fraction derselben Bereitung lieferten 0,8003 Grm. Kohlensäure und 0,367 Grm. Wasser.

III. 0,4885 Grm. einer von 166—169° aufgefangenen Fraction einer andern Bereitung lieferten 1,05 Grm. Kohlensäure und 0,4832 Grm. Wasser.

IV. 0,3693 Grm. einer von 166—169° aufgefangenen Fraction einer dritten Bereitung lieferten 0,7919 Grm. Kohlensäure und 0,3685 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.	Gef.			
		I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff . .	59,26	58,66	58,34	58,62	58,48
Wasserstoff . .	11,11	10,78	10,90	10,99	11,08
Sauerstoff . . .	29,63	—	—	—	—
	100,00				

Die Analysen zeigen, dass die Substanz nicht vollkommen rein ist und in der That erwiesen sich bei genauer Untersuchung sämmtliche Producte, deren Analysen mitgetheilt sind, als noch *chlorhaltig*. Ob der Chlorgehalt und dem entsprechend der zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt von etwas beigemengtem noch unzersetztem Aethoxylchloräther herrührt oder ob er einer Verunreinigung mit jenem chlorhaltigen Körper, der die Reindarstellung des Aethoxylchloräthers so sehr erschwert, zuzuschreiben ist, vermag ich nicht anzugeben. Es gelingt jedoch durch Behandlung mit metallischem Natrium den verunreinigenden chlorhaltigen Körper zu zerstören und den Biäthoxyläther vollkommen rein zu erhalten. Anderthalbstündiges Kochen des unreinen Products mit metallischem Natrium in einem Apparate, der die entweichenden Dämpfe condensirt zurückfliessen liess, war zu diesem Zwecke genügend. Das Natrium verwandelt sich dabei theilweise in voluminöse salzartige Krusten, die, wie spätere Untersuchung zeigte, wesentlich nur aus Chlornatrium bestehen. Die von dem festen Rückstand abdestillirte wasserhelle Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Fast die ganze Menge ging nun in den engen Grenzen von 166—169° über und man erhielt bald ein Product von fast constantem Siedepunkt bei 168°, das keine Spur Chlor mehr enthielt. Die folgenden Analysen zeigen, dass dies Product reiner Biäthoxyläther ist.

I. 0,3232 Grm. einer bei 167,5° aufgefangenen Fraction lieferten 0,7035 Grm. Kohlensäure und 0,3263 Grm. Wasser.

II. 0,2874 Grm. einer bei 168,5° aufgefangenen Fraction lieferten 0,6243 Grm. Kohlensäure und 0,2876 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.	Gef. I.	Gef. II.
Kohlenstoff . . .	59,26	59,36	59,24
Wasserstoff . . .	11,11	11,21	11,12
Sauerstoff	29,63	—	—
	100,00		

Die Bestimmung der Dampfdichte nach Dumas' Verfahren gab folgende Resultate:

Auf 0° reducirter Barometerstand . . .	759 Mm.
Temperatur der Wage	22,5°
„ beim Zuschmelzen des Ballons	230°
Gewichtsüberschuss	0,6783 Grm.
Volum des Ballons	233,6 C.C.

Gefundene Dampfdichte = 5,83.

Die aus der Formel des Biäthoxyläthers $\left.\begin{matrix} C_2H_3(C_2H_5O)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ berechnete Dampfdichte ist = 5,6.

Der kleine Unterschied, der offenbar keinen Zweifel an der Richtigkeit obiger Formel erregen kann, rührt wahrscheinlich nur von etwas zu rascher Ausführung der Dampfdichtenbestimmung her, indem der Inhalt des Ballons beim Zuschmelzen vielleicht noch nicht vollkommen die Temperatur des Oelbades angenommen haben mochte.

Der *Biäthoxyläther* ist eine farblose wasserhelle, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 168° siedet und deren spec. Gew. bei 21° zu 0,8924 gefunden wurde. Seine Entstehung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 . Cl . C_2H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + NaC_2H_5O =$$
$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 . C_2H_5O . C_2H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + NaCl.$$

Was die Constitution des Biäthoxyläthers betrifft, so kann man ihn, wie dies die Formel ausdrückt, als Aether betrachten, in dem 2 Atome Wasserstoff durch Aethoxyl vertreten sind. Man kann seine Formel aber auch

$$\left.\begin{matrix}\overset{\mathrm{III}}{C_2}H_3 \\ (C_2H_5)_3\end{matrix}\right\} O_3 = \overset{\mathrm{III}}{C_2}H_3 \left\{\begin{matrix}OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

schreiben*), wonach er als acetalartige Substanz, als das dem nicht existirenden Glycerin $\overset{\mathrm{III}}{C_2}H_3(OH)_3$ entsprechende Triäthylin erscheint. Der von Kay aus Chloroform dargestellte sogenannte basische Ameisensäureäther $\overset{\mathrm{III}}{C}H(OC_2H_5)_3$, der bei 146° siedet, lässt sich vielleicht als homolog ansehen.

Einwirkung von alkoholischer Kalilösung oder von Natriumäthylat auf Aethylchloräther.

Diese Einwirkung vollzieht sich genau unter denselben Bedingungen, unter denen die eben beschriebene Einwirkung derselben Agentien auf Aethoxylchloräther und dessen Umwandlung in Biäthoxyläther stattfindet, nur geht sie etwas leichter von statten und es bedarf nicht erst der Einwirkung des Natriums, um ein reines Product zu erhalten.

Der Aethylchloräther wird mit etwas mehr als der berechneten Menge concentrirter breiartiger alkoholischer Kalilösung oder Natriumäthylats in Glasröhren eingeschmolzen und dann durch 20—30 Stunden bei 140° erhitzt. Man behandelt dann mit Wasser, in dem sich die reichlich abgesetzten Krystalle von KCl oder NaCl lösen, wäscht die dadurch abgeschiedene obere Flüssigkeitsschicht mit Wasser

---

*) Die Formel $C_2H_3(OC_2H_5)_3$ für den Biäthoxyläther ist natürlich *nur* dann möglich, wenn dem Bichloräther, wie dies hier vorausgesetzt ist, die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_5\end{matrix}\right\} O$ zukommt. Wenn der Bichloräther die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl\end{matrix}\right\} O$ hätte, so müsste der Biäthoxyläther durch $\left.\begin{matrix}C_2H_4C_2H_5O \\ C_2H_4C_2H_5O\end{matrix}\right\} O$ ausgedrückt werden. Ich ziehe es vor, obgleich der Beweis für die Richtigkeit der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_5\end{matrix}\right\} O$ des Bichloräthers erst im weiteren Verlaufe der Abhandlung beigebracht werden wird, schon hier und überall, wo ich die Formeln neuer Derivate des Bichloräthers mittheile, die als richtig erkannten rationellen Formeln statt der empirischen zu gebrauchen, um dem Leser die Mühe zu sparen nach Durchlesung der ganzen Abhandlung wieder auf jeden einzelnen Körper zurückzukommen und im Sinne der schliesslich gewonnenen Einsicht alle Formeln umzuschreiben.

oder mit Chlorcalciumlösung, trocknet sie mit Chlorcalcium und unterwirft sie der fractionirten Destillation. Gerade so wie bei der Darstellung des Biäthoxyläthers erhält man auch hier zwei Producte. Die Natur des flüchtigeren etwas unter 70° siedenden Products habe ich nicht mit Sicherheit festgestellt, da man es nur in kleiner Menge erhält; doch haben die Analysen dargethan, dass es mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, als das entsprechende durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Aethoxylchloräther erhaltene flüchtige Product. Es scheint bei Vergleichung der in dem einen und im anderen Falle erhaltenen analytischen Resultate, dass das aus Aethylchloräther erhaltene Product an der Stelle Aethyl enthält, wo das aus Aethoxylchloräther dargestellte die Gruppe Aethoxyl enthält, dass also das Molekül des letzteren sich durch den Mehrgehalt von 1 Mol. O von dem des ersteren Products unterscheidet.

Das Hauptproduct der Reaction ist eine bei circa 147° siedende farblose wasserhelle Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und einen angenehmen ätherartigen Geruch besitzt.

Die folgende Analyse zeigt, dass diese Substanz, die ich *Aethyläthoxyläther* nenne, der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 . C_2H_5 . C_2H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

entspricht.

0,3329 Grm. gaben 0,801 Grm. Kohlensäure und 0,371 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.	Gef.
Kohlenstoff	65,75	65,62
Wasserstoff	12,33	12,38
Sauerstoff	21,92	—
	100,00	

Die Entstehung des Aethyläthoxyläthers wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 . Cl . C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + KC_2H_5O = \left.\begin{matrix} C_2H_3 . C_2H_5O . C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + KCl.$$

Einwirkung von Natriummethylat auf Bichloräther.

Methoxylchloräther. Die Reaction zwischen Natriummethylat und Bichloräther findet genau in derselben Weise statt wie die schon beschriebene von Natriumäthylat. Ich hätte daher für die Darstellung des Methoxylchloräthers nur zu wiederholen, was gelegentlich des Aethoxylchloräthers gesagt worden ist. Die Behandlung des Rohproducts mit wässeriger Kalilauge ist auch in diesem Falle nothwendig. Durch fractionirte Destillation des mit Kali gereinigten, dann gewaschenen und getrockneten Products kann man dasselbe in eine etwas unter 70° siedende, eine bei circa 137° siedende und eine oder mehrere höher siedende (der Siedepunkt steigt bis über 160°) Substanzen zerlegen. Das Hauptproduct ist die bei 137° siedende Substanz; sowohl die flüchtigere als die höher siedende treten nur in geringen Mengen auf. Bemerkenswerth ist es, dass beide, sowohl die flüchtigere als die höher siedende, kohlenstoffreicher sind als die bei 137° siedende Substanz. Dadurch wird um so sicherer die Möglichkeit einer Täuschung ausgeschlossen in Bezug darauf, ob die bei 137° siedende Substanz ein blosses Gemenge von annähernd constantem Siedepunkt oder ein reiner Körper sei. Die Analysen des bei circa 137° siedenden Hauptproducts zeigen, dass dasselbe *Methoxylchloräther*

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 . Cl . CH_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O \text{ ist.}$$

I. 0,5479 Grm. gaben 0,8718 Grm. Kohlensäure und 0,3889 Grm. Wasser.

II. 0,4833 Grm. einer andern Bereitung gaben 0,7696 Grm. Kohlensäure und 0,3445 Grm. Wasser.

0,4499 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kalk 0,4636 Grm. Chlorsilber und 0,0041 Grm. Silber.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.	Gef. I.	Gef. II.
Kohlenstoff	43,32	43,39	43,42
Wasserstoff	7,94	7,88	7,92
Chlor	25,63	—	25,79
Sauerstoff	23,11	—	—
	100,00		

Das specifische Gewicht des Methoxylchloräthers wurde bei 13,5° zu 1,056 gefunden.

Selbst die etwas höher als 137° etwa bis 143° aufgefangenen Destillationsfractionen weichen in ihrer Zusammensetzung nur wenig von der des Methoxylchloräthers ab. Es kommt dies vielleicht nur daher, dass der Unterschied in der Zusammensetzung des Methoxylchloräthers und der höher siedenden Substanz kein sehr beträchtlicher ist. Die Entstehung des Methoxylchloräthers wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + NaCH_3O = \left.\begin{matrix} C_2H_3 . Cl . CH_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + NaCl.$$

Es ist einleuchtend, dass die im Vorstehenden beschriebenen durch Einwirkung von Natriumäthylat oder Natriummethylat auf Bichloräther und Aethylchloräther erhaltenen Producte als Repräsentanten ganzer Reihen von Körpern gelten können, die eine analoge Constitution besitzen und sich auf ähnliche Weise darstellen lassen werden. Es genügt zu diesem Zwecke, die aus andern Alkoholen dargestellten Natriumverbindungen, ferner andererseits statt Aethylchloräther Methylchloräther u. s. w. für die Reaction zu verwenden. Die dargestellten und noch darzustellenden Verbindungen gehören einer der drei Reihen an, deren allgemeine Formeln hier folgen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 . Cl . C_nH_{2n+1}O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O,}_{\text{z. B. Aethoxylchloräther Methoxylchloräther}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3 . C_mH_{2m+1}O . C_nH_{2n+1}O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O,}_{\text{z. B. Biäthoxyläther, wo } m = n = 2 \text{ ist}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3C_mH_{2m+1} . C_nH_{2n+1}O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O.}_{\text{z. B. Aethyläthoxyläther}}$$

Ueber die Constitution dieser Verbindungeu habe ich gelegentlich des Biäthoxyläthers schon eine Andeutung gegeben. Es ist hier namentlich die Frage interessant, ob die im Aethermolekül und speciell in einem Aethylradical für Wasserstoff substituirten Gruppen (Aethoxyl, Methoxyl) auf eine besonders innige Weise mit dem Rest C_2H_3 verbunden

sind, oder ob sie nur in ähnlicher Weise damit zusammenhängen wie jene Gruppe C_2H_5O, die den unangegriffenen Theil des ursprünglichen Aethermoleküls darstellt. Mit anderen Worten man kann fragen, ob die Umwandlung des Aethers in Aethoxylchloräther oder in Biäthoxyläther als ein *synthetischer* chemischer Process, als eine wahre Synthese zu betrachten sei, oder ob nicht.

Die Chemiker haben das Wort Synthese nicht immer in derselben Bedeutung gebraucht. In der weitesten Bedeutung des Wortes wäre jede chemische Verbindung oder, genauer bezeichnet, jede durch einen chemischen Process bewirkte Umwandlung eines einfacheren in ein complicirteres Molekül als Synthese zu betrachten. Gelingt es, die Verbindung aus den Elementen darzustellen (ein Problem, das bekanntlich für die organischen Verbindungen einst unlösbar schien), so wäre die Synthese eine vollständige. Die Darstellungen des Aethers $C_4H_{10}O$, oder des Essigäthers $C_4H_8O_2$ aus Alkohol C_2H_6O, des Triäthylamins $C_6H_{15}N$ aus Aethylamin C_2H_7N und Jodäthyl C_2H_5J u. s. w. müssen in diesem Sinne als Synthesen gelten. Gewöhnlich jedoch unterlegt man dem Wort Synthese eine etwas eingeschränktere Bedeutung ohne dass sich genau bezeichnen liesse, wo im Sinne der verbreitetsten Ansicht die Grenzlinie liegt, hinter der die Synthese anfängt. Im Allgemeinen bezeichnet man wohl nur solche aus einfachen Substanzen dargestellte complicirtere Verbindungen als Synthesen, welche eine ziemliche Stabililät besitzen und bei der Einwirkung diverser Reagentien sich nicht wieder in jene einfacheren Substanzen zerlegen lassen, mit deren Hülfe sie dargestellt worden sind. Nach dem herrschenden Uebereinkommen betrachtet man die oben angeführten Beispiele, die Bereitungen des Aethers, Essigäthers, Triäthylamins in Bezug auf die als Ausgangspunkt dienenden Aethylverbindungen nicht als Synthesen. Man hat sich auch wenigstens bis in die neueste Zeit, geweigert, die Darstellung der Alkoholradicale also der unter dem Namen Methyl, Aethyl u. s. w. bekannten Kohlenwasserstoffe als Synthese anzusehen, obgleich die von Laurent und Gerhardt vorgeschlagenen und bald auch angenommenen Formeln ihre

grössere molekulare Complication im Vergleich zu den einfacheren zur Bereitung dienenden Verbindungen deutlich machten.

Auf der anderen Seite betrachtet man vielfach die Darstellungen der Ameisensäure aus Kohlenoxydgas, des Alkohols aus Aethylen, der Glykolsäure aus Essigsäure, der Aepfelsäure aus Bernsteinsäure u. s. w. als wahre Synthesen. Man darf wohl fragen, ob es leichter sei, aus Aether Alkohol darzustellen, als Kohlenoxyd aus Ameisensäure zu bereiten? und wenn die Bildung des Aethers aus Alkohol keine Synthese ist, warum die Bereitung der Ameisensäure aus Kohlenoxydgas als solche betrachtet werden müsse?

Ehe ich diese Betrachtungen fortsetze, will ich eine Reaction mittheilen, die ich mit dem Biäthoxyläther vorgenommen habe und welche nach meiner Meinung die vorhin aufgeworfene Frage, ob die Darstellung des Biäthoxyläthers aus Bichloräther und mittelbar aus Aether als Synthese aufzufassen sei, beantwortet. Mir scheint diese Reaction gerade, weil sie sich auf einen Körper bezieht, bei dem man zweifeln kann, ob er als synthetisch oder nicht als synthetisch gebildet zu betrachten sei, auch insofern instructiv, als sie darauf hinweist, in welcher Weise am zweckmässigsten eine präcise Definition des Ausdrucks Synthese gefasst werden sollte.

Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Biäthoxyläther.

Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure konnte entweder darin bestehen, den mit Theilnahme von vier Aethylradicalen aufgeführten complicirten Bau des Biäthoxyläthermoleküls zu zerstören und in einfache Aethylverbindungen zu spalten, oder sie konnte möglicherweise den Biäthoxyläther zu Biäthyläther reduciren und im Ueberschusse einwirkend die Producte liefern, welche Jodwasserstoffsäure mit Biäthyläther giebt.

10 Grm. reinen Biäthoxyläthers wurden mit 60 Grm. wässeriger Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. in ein Rohr eingeschlossen. Die beiden Flüssigkeiten mischten sich und bildeten eine homogene klare rothe Lösung. Die Röhre ward

nun zuerst über drei Stunden im Wasserbade, dann noch sechs Stunden bei 130° im Oelbade erhitzt. Es bildete sich keine Spur von Gas, doch zeigte ein dunkler, ähnlich wie Jod aussehender Niederschlag, der sich ausgeschieden hatte, dass überhaupt eine Reaction stattgefunden habe. Der ausgegossene Röhreninhalt wurde mit Kalilauge gesättigt, wobei man erst eines schweren Oels gewahr wurde, das alsbald zu dem erwähnten dunklen Niederschlag hinabsank. Die überstehende wässerige alkalische Lösung wurde getrennt und das mit der kohligen Substanz gemengte Oel unter Zusatz von Wasser der Destillation unterworfen, wobei der Wasserdampf die Destillation und Trennung des Oeles von der festen Substanz erleichtern sollte. Es destillirte zuerst das schwere Oel, dann Wasser, später zugleich mit dem Wasser auch geringe Mengen einer festen gelblichen Substanz, die sich bei Prüfung ihrer Eigenschaften als *Jodoform* erwies.

Das schwere Oel im Destillat wurde vom überstehenden Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet. Es stellt das Hauptproduct der Reaction dar. Seine Menge betrug, ungeachtet eines durch Zufall erlittenen kleinen Verlustes, noch 17 Grm. Es besteht wesentlich nur aus einer einzigen Substanz, denn es zeigte, der Destillation unterworfen, einen fast constanten Siedepunkt bei 73°. Die Analyse gab folgende Resultate, welche die Substanz als *Jodäthyl* C_2H_5J erkennen lassen.

1,0812 Grm. gaben 0,6349 Grm. Kohlensäure und 0,3292 Grm. Wasser.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.	Gef.
Kohlenstoff	15,38	16,01
Wasserstoff	3,20	3,38
Jod	81,42	—
	100,00	

Wenn auch die gefundenen Werthe mit den aus der Zusammensetzung des Jodäthyls berechneten keine scharfe Uebereinstimmung zeigen, so schien mir doch die Natur der Substanz als Jodäthyl durch die Analyse in Verbindung mit den physikalischen Eigenschaften, dem bedeutenden specifischen Gewicht, dem Siedepunkt, dem charakteristischen Ge-

ruch u. s. w. so unzweifelhaft festgestellt, dass ich jede weitere Reinigung als unnöthig unterliess. Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt kann entweder von Spuren der Reaction entgangenen Biäthoxyläthers oder vielleicht von etwas Alkohol kommen, der sich in der Reaction gebildet hat. Bekanntlich liefert Alkohol, wenn er bei Gegenwart von freiem Jod mit Kali behandelt wird, Jodoform, und es ist wohl keine allzukühne Voraussetzung aus dem Vorhandensein von Jodoform, dessen Auftreten bei der Destillation nach vorhergegangener Behandlung mit Kali beobachtet worden ist, auf die Anwesenheit von etwas *Alkohol* unter den durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Biäthoxyläther entstandenen Producten zu schliessen. Spuren von Alkohol, die in dem schweren Oel gelöst waren, könnten der Umwandlung in Jodoform entgangen, und dem destillirten Jodäthyl, das keiner sorgfältigen Waschung unterworfen worden war, beigemischt gewesen sein.

Die früher erwähnte feste kohlige Substanz blieb, nachdem das Jodäthyl abdestillirt worden war, im Destillationsrückstand. Ihre Menge war nicht sehr bedeutend, wenn sie auch ziemlich voluminös war. Sie erwies sich als ein Gemenge von in allen Lösungsmitteln unlöslicher *Kohle*, mit einer oder mehreren in Aether mit rother Farbe löslichen schmierigen höchst unerquicklichen jodhaltigen Substanzen. Es gelingt nur schwer durch Waschen mit Aether oder Behandlung mit Aetheralkohol die letzteren völlig auszuziehen; sie sind schwer löslich, wenn sie auch eine bedeutende färbende Kraft besitzen.

Die mitgetheilte Untersuchung zeigt, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Biäthoxyläther weder Biäthyläther noch Derivate desselben entstehen. Man erhält als Hauptproduct Jodäthyl, ferner etwas Alkohol, Kohle und eine geringe Menge jodhaltiger nicht näher definirter Substanz. Die folgende Gleichung drückt sehr annähernd den Vorgang bei der beschriebenen Reaction aus:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3.(C_2H_5O)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + 2HJ = 2C_2H_5J + C_2H_5.HO + 2H_2O + 2C.$$

Es ist klar, dass die Entstehung des Alkohols neben

Jodäthyl nur von dem Verhältniss der angewandten Jodwasserstoffsäure abhängt. Bei Anwendung eines grösseren Verhältnisses von Jodwasserstoff und namentlich einer concentrirteren Lösung, würde man ohne Zweifel statt Alkohol nur eine entsprechend grössere Menge Jodäthyl erhalten haben. Die obige Gleichung giebt übrigens insofern kein ganz vollständiges Bild der Reaction, als wohl nicht durchwegs der Gruppe C_2H_3 aller Wasserstoff zum Behufe der Wasserbildung entzogen wird, und sich neben Kohle noch jene Wasserstoff- und Jod-haltige in Aether löslicheSubstanz bildet, deren oben erwähnt wurde. Dagegen nimmt etwas mehr Jodwasserstoffsäure mit ihrem Wasserstoff an der Reaction Theil, während Jod in Freiheit gesetzt wird.

(Schluss folgt.)

IV.

Ueber das Mesitylen.

Zur Vervollständigung der früheren Mittheilungen über diesen Kohlenwasserstoff (dies. Journ. **102**, 245) entnehmen wir den späteren Abhandlungen Fittig's und Brückner's (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 42) u. Fittig's u. J. Storer's (daselbst p. 1) folgende Notizen.

1) Die *Darstellung des Mesitylens* haben die Vff. in der Weise vervollkommnet, dass sie nicht concentrirte, sondern mit dem $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnte Schwefelsäure mit Aceton mischten, das Gemenge 24 Stunden stehen liessen und dann erst destillirten. Man erhält dadurch grössere Ausbeute. Nach wiederholter Rectification des zwischen 100 und 200° Uebergegangenen über Natrium gewinnt man reines Mesitylen von constantem Siedepunkt. Die Nebenproducte bei der Bereitung scheinen aus Schwefelverbindungen und Kohlenwasserstoffen zu bestehen.

2) *Salze der Mesitylensäure.* Die Darstellung der Säure mittelst Salpetersäure ist früher angeführt und bezüglich ihrer Reinigung bleibt nichts übrig, als sie mit Wasserdämpfen abzudestilliren.

Das *Magnesiasalz*, $(C_9H_9O_2)_2Mg + 5H_2O$, bildet monokline Prismen, in Wasser ziemlich, in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich.

Das *Zinksalz*, $(C_9H_9O_2)_2Zn$, scheidet sich aus heisser concentrirter Lösung in feinen Nadeln, sonst in Blättchen ab. Es ist schwerlöslich in Wasser.

Das *Nickelsalz*, $(C_9H_9O_2)_2Ni$. Hellgrüne schwerlösliche Krusten.

Das *Mangansalz*, $(C_9H_9O_2)_2Mn$, fleischfarbige Schuppen.

Der *Aethyläther*, $C_9H_9O_2 . C_2H_5$, ist ein destillirbares farbloses Oel, welches unter 0° strahlig erstarrt, bei 211° siedet, angenehm nach Rosenöl riecht, in Wasser unlöslich ist, in Alkohol leicht sich löst.

Das *Amid*, $C_9H_9O_2,NH_2$, krystallisirt aus siedendem Wasser in zarten Nadeln von 133° Schmelzpunkt, schwer in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich und unzersetzt sublimirbar. Man bereitet es durch Erwärmen von Mesitylensäure mit Phosphorchlorid, bis $POCl_3$ abdestillirt ist, und Eintragen des Retortenrückstands in kalt gehaltenes concentrirtes wässeriges Ammoniak. Der hierbei resultirende Krystallbrei wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

3) *Nitromesitylensäuresalze.* Diese Säure wurde als Nebenproduct bei Bereitung der Mesitylensäure gewonnen. Aus Alkohol krystallisirt sie in grossen durchsichtigen monoklinen Prismen.

Das *Magnesiasalz*, $(C_9H_8(NO_2)O_2)_2Mg + 11H_2O$. Undeutliche Prismen, in heissem Wasser besser als in kaltem, in Alkohol überaus leicht löslich, in Aether unlöslich.

Das *Silbersalz*, $(C_9H_8(NO_2)O_2)Ag$, krystallisirt aus viel heissem Wasser in farblosen Warzen.

Das *Natronsalz*, $C_9H_8(NO_2)O_2Na$, ist zerfliesslich, aus Alkohol in Prismen krystallisirbar.

Das Zink- und Nickelsalz gleichen den entsprechenden mesitylensauren zum Verwechseln.

Der *Aethyläther*, $C_9H_8[NO_2]O_2 . C_2H_5$, aus Alkohol in kurzen farblosen Prismen krystallisirt, schmilzt bei 72°, löst sich leicht in Weingeist, nicht in Wasser.

4) Die *Amidsäure*, $C_9H_9(NH_2)O_2$, erhält man durch Kochen der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure und Behandeln mit Schwefelwasserstoff. Die verdampfte Lösung liefert zuerst *salzsaure Amidsäure* in langen farblosen Nadeln, die in Alkohol und Salzsäure leicht löslich sind, aber mit Wasser erwärmt sich in die freien Säuren zerlegen.

Die Amidsäure krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 235° schmelzen und höher erhitzt sich zersetzen, in Wasser wenig, in kaltem Weingeist schwer, in heissem leicht sich lösen.

5) *Nitromesitylen*, $C_9H_{11}(NO_2)$, entsteht bei Erhitzen des Mesitylens mit Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. Durch Abdestilliren mit Wasser erhält man es als Oel, welches man für sich destillirt. Was zwischen 220° und 250° übergeht, erstarrt fast vollständig und diesen Theil krystallisirt man aus Alkohol um. Man erhält es auch als Nebenproduct bei Bereitung der Mesitylensäure in dem überdestillirten Wasser.

Es krystallisirt aus Alkohol in schönen langen durchsichtigen, in der Regel gelblichen Prismen, zuweilen in Tafeln. Ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Weingeist löslich. Schmelzpunkt 41°. Siedepunkt 240—250°, unzersetzt flüchtig.

Es unterscheidet sich von dem isomeren Nitrocumol durch seine Krystallisirbarkeit und von dem isomeren Nitropseudocumol durch niedrigeren Schmelz- und Siedepunkt.

6) *Amidomesitylen* (Mesidin), $C_9H_{11}(NH_2)$, erhält man zunächst in Verbindung mit Salzsäure als federartigen farblosen in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallbrei, wenn Nitromesitylen mit Zinn und Salzsäure gekocht und nach Einleiten von Schwefelwasserstoff das Filtrat verdunstet wird. Durch freiwilliges Verdunsten kann man schöne farblose durchsichtige Prismen gewinnen. Werden diese in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich das Mesidin in Oeltröpfchen ab, die in Wasser kaum, in Alkohol leicht sich lösen und bei 0° noch nicht erstarren.

Eine Verbindung mit Zinnchlorid, $2(C_9H_{13}N.HCl) + SnCl_2$, scheidet sich aus der Flüssigkeit, in der Nitromesitylen

reducirt ist, in ziemlich schwer löslichen Nadeln aus, die durch Wasser zersetzt werden.

Das *Oxalat*, $(C_9H_{13}N)_2H_2C_2O_4$, fällt als krystallinischer Niederschlag, wenn wässerige salzsaure Mesidinlösung mit neutralem Ammonium-Oxalat vermischt wird. Das Salz lässt sich aus Wasser nicht umkrystallisiren, sondern zersetzt sich in einen amorphen Körper.

7) *Brommesitylen*, $C_9H_{11}Br$, bildet sich sofort beim Zusammenbringen beider Substanzen in gleichen Aequivalenten, aber nebenher entstehen auch kleine Mengen höherer Substitutionsproducte. Das mit Natronlauge gewaschene Product giebt bei 190—220° ein wenig eines prächtig roth gefärbten Destillats, dessen Farbe nach Zusatz von Wasser sofort verschwindet. Zwischen 220 und 230° geht die Hauptmenge des Präparats über.

Das Brommesitylen ist ein farbloses Oel von 225° Siedepunkt, gewürzhaftem Geruch, 1,3191 spec. Gew. bei 10° C. und erstarrt in Kältemischungen völlig zu Krystallen, die bei — 1° schmelzen.

8) *Nitrobrommesitylen*, $C_9H_{10}(NO_2)Br$, bildet sich aus dem vorigen bei Behandlung mit einem Gemisch rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure. Der durch Eingiessen in Wasser erhaltene Krystallbrei wird aus Alkohol umkrystallisirt und giebt zuerst haarförmige Krystalle von Binitrobrommesitylen, später das verlangte Product. Aus Alkohol scheidet es sich in farblosen Krystallen von 54° Schmelzpunkt ab.

9) *Binitrobrommesitylen*, $C_9H_9(NO_2)_2Br$, erhält man beim Uebergiessen von Brommesitylen mit rauchender Salpetersäure und Lösen in Alkohol. Aus letzterem scheidet es sich in farblosen Nadeln von 189—190° Schmelzpunkt aus, die wenig in kaltem, leichter in heissem Weingeist sich lösen und erwärmt moschusähnlich riechen.

10) *Brommesitylensäure*, $C_9H_9BrO_2$, entsteht beim Erhitzen des Brommesitylens mit Kalibichromat und Schwefelsäure. Durch Lösen in Soda und Wiederausfällen mit Salzsäure reinigt man die sehr schwerlösliche Säure, welche in heissem Alkohol leicht sich löst und daraus in schönen dur-

sichtigen farblosen Prismen anschiesst. Sie schmilzt bei 212° und sublimirt höher erhitzt in langen Nadeln.

Ihr *Barytsalz*, $(\text{C}_9\text{H}_8\text{BrO}_2)_2\text{Ba}$, krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Das *Kalksalz*, $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_8\text{BrO}_2)_2$, krystallisirt in haarfeinen langen, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Das Kalisalz, $\text{C}_9\text{H}_8\text{BrO}_2\text{K}$, scheidet sich aus absolutem Alkohol in undeutlichen Krystallen ab. Leicht in Wasser und Weingeist löslich.

11) *Bibrommesitylen*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2$, bleibt bei der Destillation des Brommesitylens (s. oben) als Retortenrückstand bei 230°. Man krystallisirt ihn aus Alkohol und erhält dabei Bi- und Tribrommesitylen. Aehnlich ist das Resultat, wenn Mesitylen mit 2 Aeq. Brom behandelt wird. Aus viel heissem Alkohol scheidet sich zuerst das Tribrommesitylen aus, später das Bibrommesitylen. Letzteres reinigt man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist unter Beseitigung der ersten Auschüsse. Das Bibrommesitylen bildet lange farblose Nadeln von 60° Schmelzpunkt und 285° Siedepunkt. Unzersetzt flüchtig.

12) *Tribrommesitylen*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_3$, welches schon Cahours und Hofmann darstellten, ist in kaltem Weingeist fast unlöslich, in heissem schwer löslich. Es krystallisirt daraus in farblosen Nadeln. Besser lösen sich diese in Benzol und scheiden sich dann in gut ausgebildeten durchsichtigen monoklinischen Prismen ab. Schmelzpunkt 224°

V.

Ueber das Mesitylen.

Uvitinsäure. Trimesinsäure.

Unter den Oxydationsproducten des Mesitylens waren besonders bemerkenswerth die *Trimesinsäure* (dies. Journ. **102**, 249) und eine intermediäre Säure, *Mesidinsäure*, welche beide R. Fittig und E. v. Furtenbach nun genauer untersucht haben (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 292).

Die Mesidinsäure erhielten die Vff., als sie das Oxydationsproduct der Mesitylensäure durch Kalibichromat und Schwefelsäure reinigten, um daraus Trimesinsäure zu gewinnen. Es wurde nämlich die rohe Trimesinsäure in Ammoniak gelöst, mit Chlorbaryum gefällt und das Filtrat vom gefällten trimesinsauren Baryt mit Salzsäure versetzt. Dabei schied sich die Mesidinsäure aus. Da sich aber zeigte, dass diese Säure identisch ist mit der von Finckh zuerst aus Brenztraubensäure dargestellten Uvitinsäure, so haben die Vff. den Namen Mesidinsäure aufgegeben und dafür den letzteren beibehalten.

Die Oxydationsproducte des Mesitylens sind also folgende:

C_9H_{12},	$C_9H_{10}\Theta_2$,	$C_9H_8\Theta_4$,	$C_9H_6\Theta_6$.
Mesitylen	Mesitylensäure	Uvitinsäure	Trimesinsäure

Uvitinsäure. Behufs ihrer Darstellung oxydirt man Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure, löst das Product in kohlensaurem Natron und fällt wieder durch Salzsäure. Der Niederschlag wird durch Kochen mit Zinn und Salzsäure vom Nitroproduct befreit, die ausgeschiedene Masse in Soda gelöst und wieder durch Salzsäure ausgefällt, wodurch das hierbei ausgefallene Gemisch von Mesitylensäure und Uvitinsäure einer Destillation mit Wasser unterworfen, wobei Uvitinsäure rein in der Retorte zurückbleibt.

Aus Wasser krystallisirt sie in farblosen feinen Nadeln, aus Weingeist in undeutlichen Gruppen. Jn kaltem Wasser fast gar nicht, in siedendem sehr schwer löslich, wird sie von Alkohol und Aether leicht aufgenommen. Schmelzpunkt 287—288⁰. Unzersetzt sublimirbar. Zusammensetzung $C_9H_8\Theta_4$. Zweibasige Säure.

Das *Barytsalz*, $C_9H_6Ba\Theta_4 + H_2\Theta$. Leicht in Wasser löslich, krystallisirt in blumenkohlähnlichen Massen.

Das *Kalksalz*, $C_9H_6Ca\Theta_4 + H_2\Theta$. Kleine silberglänzende Krystalle, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich.

Das Kalisalz, $C_9H_6K_2\Theta_4$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden durchsichtigen Krystallen, die sehr leicht in Wasser, weniger in Weingeist sich lösen.

Das *Silbersalz*, $C_9H_6Ag_2O_4$. Flockiger, in kaltem Wasser kaum löslicher Niederschlag, ziemlich lichtbeständig. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in verästelten Krystallgruppen.

Das *Kupferoxydsalz*, $C_9H_6Cu_2O_4$. Hellblauer voluminöser Niederschlag.

Das *Bleisalz* ist in kaltem Wasser unlöslich, aus siedendem in farblosen Nadeln krystallisirbar.

Das *Eisenoxydsalz*, ein hellbrauner voluminöser unlöslicher Niederschlag.

Das *Zinksalz*, weisser in Ammoniak leicht löslicher Niederschlag.

Der *Aethyläther*, $C_9H_6(C_2H_5)_2O_4$, ölige Tropfen, die erstarren und aus Weingeist gereinigt, farblose, bei 35° schmelzende Krystalle, unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich.

Durch Kochen mit Kalibichromat und Schwefelsäure geht die Uvitinsäure in Trimesinsäure über.

Trimesinsäure. Die Eigenschaften sind früher (dies. Journ. a. a. O.) angeführt.

Das *neutrale Natronsalz*, $C_9H_3Na_3O_6$, krystallisirt erst aus sehr concentrirter Lösung undeutlich und ist in Alkohol fast ganz unlöslich.

Das *saure* Salz, $C_9H_5NaO_6$, krystallisirt in schönen glänzenden Blättern, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich.

Das *saure Kalisalz*, $C_9H_5KO_6$, gleicht dem vorigen in Löslichkeit und bildet glänzende Nadelbüschel. — Das neutrale Salz ist leicht löslich.

Das *saure Barytsalz*, $Ba(C_9H_5O_6)_2 + 4H_2O$, scheidet sich in haarfeinen langen glänzenden Nadeln aus, wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser löslich.

Das *neutrale Kalksalz*, $(C_9H_3O_6)_2Ca_3 + H_2O$, krystallisirt erst aus sehr concentrirter Lösung in warzigen Aggregaten.

Das *neutrale Zinksalz*, $Zn_3(C_9H_3O_6)_2 + 2H_2O$, scheidet sich bei Wechselzersetzung allmählich in harten glänzenden durchsichtigen Prismen ab, in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heissem sehr schwer löslich.

Das *Eisenoxydsalz* ist ein hellbrauner amorpher unlöslicher Niederschlag.

Das *Nickelsalz* verhält sich wie das Zinksalz und bildet grüne Nadelbüschel.

Das *Kupfersalz*, $Cu_3(C_9H_3O_6)_2$, hellbrauner, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag, der im Exsiccator getrocknet H_2O enthält.

Das *Bleisalz*, weisser voluminöser, in heissem Wasser etwas löslicher Niederschlag.

Der *Aethyläther*, $C_{15}H_{18}O_6$, krystallisirt aus Alkohol in langen seidenglänzenden Prismen von 129° Schmelzpunkt.

Verhalten der Säure gegen Kalk. Wird Trimesinsäure mit überschüssigem Kalk der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man als Hauptproduct Benzol ($C_9H_6O_6 - 3CO_2 = C_6H_6$). Hiermit ist der Uebergang von einem Fettkörper (Aceton) in die aromatische Reihe festgestellt und zwar Schritt für Schritt mittelst einfacher durch Gleichungen verfolgbare Reactionen.

Daraus folgt also: Die Trimesinsäure ist ein Benzol, in welchem 3H durch 3COHO ersetzt sind. Demnach ist das Mesitylen ein wirkliches Trimethylbenzol und die genannten Abkömmlinge haben folgende Constitutionsformeln:

$$\underbrace{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}}_{\text{Mesitylen}},\quad \underbrace{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO.HO\end{cases}}_{\text{Mesitylensäure}},\quad \underbrace{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CO.HO\\CO.HO\end{cases}}_{\text{Uvitinsäure}},\quad \underbrace{C_6H_3\begin{cases}CO.HO\\CO.HO\\CO.HO\end{cases}}_{\text{Trimesinsäure}}.$$

Das dem Mesitylen isomere Pseudocumol muss nebst seinen Derivaten andere Structurformeln haben.

VI.

Ueber Xylol und Methyltoluol.

Die früher beobachtete Identität des aus dem Steinkohlenöl erhaltenen Xylols mit dem künstlichen Methyltoluol (dies. Journ. **98**, 54 u. **100**, 174) bot in Bezug auf die beiden Nitroverbindungen einige Zweifel dar. Deshalb haben Fittig, W. Ahrens und L. Mattheides die Untersuchung darüber

wieder aufgenommen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 15) und folgende Resultate erhalten.

1) Dinitroxylol und Dinitromethyltoluol.

Xylol und Methyltotuol verwandeln sich leicht in der Wärme mit rauchender Salpetersäure in die Dinitroverbindung. Während aber das erstere ein einheitliches Product liefert, welches aus Alkohol in grossen glatten Nadeln von 93° Schmelzpunkt krystallisirt, giebt das zweite Anlass zur Bildung zweier isomerer Verbindungen, die sich durch wiederholte fractionirte Krystallisation aus Alkohol von einander trennen lassen. Die schwerer lösliche Verbindung, von den Vff. *α-Dinitromethyltoluol* genannt, krystallisirt in langen dünnen Nadeln von 123,5° Schmelzpunkt; die leichter lösliche, *β-Dinitromethyltoluol*, in grossen farblosen monoklinen Gestalten vom Ansehen der Kalkspathrhomboëder und 93° Schmelzpunkt.

Reductionsproducte der beiden Dinitroverbindungen.

Nitroamidxylol, $C_8H_8(NO_2)NH_2$, entsteht bei der Behandlung des Dinitroxylols mit Schwefelammon. Die rothe Lösung giebt beim Verdampfen die Base, welche in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt als gelber Niederschlag sich ausscheidet. Aus heissem Wasser und heissem Alkohol krystallisirt sie in orangerothen Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung in grossen rothen Krystallen. Schmelzpunkt 123°. Löslichkeit in kaltem Wasser höchst gering, in heissem etwas besser, in Alkohol beträchtlich beim Kochen.

Die *salzsaure Verbindung*, $C_8H_8(NO_2)NH_2 . HCl$, liefert kleine gelbliche Nadeln, aus Alkohol grössere Krystalle, leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Das *schwefelsaure Salz*, $(C_8H_8(NO_2)NH_2)_2SH_2O_4$, bildet aus Alkohol garbenartig gruppirte Nadeln, leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Das *oxalsaure Salz*, $(C_8H_8(NO_2)NH_2)_2C_2H_2O_4$, schiesst aus Alkohol in büschelförmigen Nadeln an, leicht in Wasser und Weingeist löslich.

Diamidxylol, $C_8H_8(NH_2)_2$, entsteht durch Behandlung des Dinitroxylols mit kochender Salzsäure und Zinn, Einleiten

von Schwefelwasserstoff und Eindampfen. Wenn nicht alles Zinn entfernt worden — was bei der schwierigen Zersetzbarkeit der zu erwähnenden Verbindung leicht geschieht — so scheiden sich zunächst monokline Prismen von $C_8H_{12}N_2, 2HCl + SnCl_2$ (Sn = 118) aus; sonst erhält man aus der noch stark salzsauren Lösung beim Erkalten das *salzsaure Diamidxylol*, $C_8H_8(NH_2)_2 . 2HCl$, in farblosen monoklinen Prismen, die am Licht sich färben uud leicht in Wasser sich lösen. Wird diese Verbindung mit Ammoniak gefällt, so scheidet sich die Base $C_8H_8(NH_2)_2$ krystallinisch ab. Aus Wasser umkrystallisirt bildet das Diamidxylol feine farblose Nadeln, von 152° Schmelzpunkt, die sich schnell am Licht färben, in kaltem Wasser wenig, in heissem und in Weingeist leicht sich lösen.

Schwefelsaures Diamidxylol, $C_8H_{12}N_2 . H_2SO_4$, ist ein krystallinisches Pulver, in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

α-Nitroamidmethyltoluol, $C_8H_8(NO_2)NH_2$, krystallisirt aus Weingeist in langen goldgelben Nadeln von 96° Schmelzpunkt, schwer in Wasser, leicht in siedendem Alkohol löslich, sublimirbar. Darstellung wie die der entsprechenden Xylolverbindung.

Das *salzsaure* Salz krystallisirt in langen gelblichen Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen und durch concentrirte Salzsäure nicht gefällt werden. Zusammensetzung $C_8H_8(NO_2)NH_2 . HCl$.

Das β-Dinitromethyltoluol lieferte keine gut charakterisirte Base, sondern schien sogleich in die Diamidverbindung überzugehen.

2) Trinitroxylol und Trinitromethyltoluol.

Trinitroxylol entsteht schon in der Kälte, rasch in gelinder Wärme, wenn concentrirte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure angewendet werden. Es ist in kaltem Weingeist fast unlöslich, in kochendem schwer löslich und setzt sich daraus in dünnen farblosen Nadeln oder Blättchen von 176 bis 177° Schmelzpunkt ab.

Trinitromethyltoluol entsteht eben so leicht und unterscheidet sich vom vorigen durch seine grössere Löslichkeit

in Weingeist, grössere Krystallbildung und deren Schmelzpunkt, welcher bei 137° liegt und durch noch so häufiges Umkrystallisiren sich nicht ändert. Es giebt nur eine Trinitroverbindung.

Gegen *reducirende Substanzen* verhalten sich diese beiden Verbindungen ganz verschieden. Das Trinitroxylol geht durch Schwefelammon leicht in *Dinitroamid*- und *Nitrodiamidxylol* über, welches letztere schön rothe glänzende Nadeln bildet (s. Bussenius u. Eisenstuck, dies. Journ. **80**, 340). — Das Trinitromethyltoluol wird zwar auch leicht reducirt, aber die entstandenen Producte zersetzen sich schnell.

3) Dibromxylol und Dibrommethyltoluol.

Dibromxylol, $C_8H_8Br_2$, bildet sich leicht aus gut abgekühltem Xylol mit überschüssigem Brom. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen perlglänzenden Blättern von 69° Schmelz- und 255—256° Siedepunkt. Wenig in kaltem, leicht in siedendem Alkohol löslich. Durch Kalitinctur zersetzt es sich nicht. — Was Riche und Bérard für Producte erhielten, als sie Brom auf Xylol einwirken liessen, kann man schwer erkennen, nur weichen ihre Resultate von denen der Vff. ganz und gar ab.

Dibrommethyltoluol, $C_8H_8Br_2$, wie das vorige dargestellt, gleicht diesem äusserlich in höchstem Grade. Aber der Schmelzpunkt desselben ist = 72—73°, aus wie verschiedenen Krystallisationen man es auch gewonnen haben mag. Ob dieser geringe Unterschied im Schmelzpunkt hinreichend sei, eine Verschiedenheit zwischen den beiden Bromsubstituten annehmbar zu machen, lassen die Vff. dahin gestellt.

Die Nitroproducte der Dibromsubstitute.

Gegen rauchende Salpetersäure verhalten sich beide ganz gleich, auch die Eigenschaften beider waren gleich bis auf kleine Unterschiede im Schmelzpunkt. Da aber das Hauptproduct von einem anderen schwerer schmelzbaren durch Krystallisation zu trennen ist, so kann man auf jene Unterschiede keinen hohen Werth legen.

Das *Nitrodibromxylol*, $C_8H_7(NO_2)Br_2$ und *Nitrodibrommethyltoluol* krystallisiren aus Weingeist in langen farblosen

Nadeln, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich. Ersteres schmilzt bei 108°, letzteres bei 111—112°.

4) Die Oxydationsproducte des Xylols und Methyltoluols.

Beide Kohlenwasserstoffe werden durch Salpetersäure in Toluylsäure verwandelt und diese bot durchaus keine Verschiedenheit dar.

Schlüsse aus den bisherigen Versuchen.

Eine Verschiedenheit zwischen Dimethylbenzol (Methyltoluol) und dem Xylol zeigt sich besonders bei den Nitroverbindungen. Die Vff. sind der Ansicht, dass die Ursache davon in der ungleichen Constitution liege, insofern im synthetischen Methyltoluol das zweite Methylatom ein anderes Wasserstoffatom des Benzolrestes ersetzt als im Xylol. Dieses hat, wie es scheint, auf die physikalischen Eigenschaften keinen Einfluss, sondern macht sich erst bei Substitutionen bemerkbar. Nur bleibt es räthselhaft, warum bei den Bromsubstitutionen keine Differenzen in die Augen fallen.

Ausser den oben genannten hat Ahrens noch einige Derivate untersucht.

Nitrobromxylol, $C_8H_8(NO_2)Br$, ist eine schwach gelbe am Licht sich röthende Flüssigkeit, welche bei 260—265° siedet, sich aber dabei theilweis zersetzt. Darstellung: durch Eintragen des Bromxylols in rauchende Salpetersäure.

Parabromtoluylsäure, $C_8H_7BrO_2$, scheidet sich aus heissem Alkohol als krystallinisches Pulver von 205 - 206° Schmelzpunkt aus, in Wasser sehr wenig, in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem wenig löslich. Darstellung: durch Kochen des Bromxylols mit Kalibichromat und Schwefelsäure.

Ihr *Barytsalz*, $(C_8H_6BrO_2)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind.

Das *Kalksalz*, $(C_8H_6BrO_2)_2Ca + 3H_2O$, bildet lange verästelte Nadeln, die sich in Wasser leichter als das vorige Salz lösen.

Das *Silbersalz*, $C_8H_6BrAgO_2$, ist ein flockiger, in Wasser unlöslicher, nicht lichtbeständiger Niederschlag.

Der *Aethyläther*, $C_8H_6Br(C_2H_5)O_2$. Ein farbloses angenehm riechendes Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Erstarrt bei — 5⁰ und siedet bei 270—275⁰ ohne Zersetzung.

Nitroparabromtoluylsäure, $C_8H_6(NO_2)BrO_2$, entsteht durch Lösen der Parabromtoluylsäure in warmer rauchender Salpetersäure und Zusatz von Wasser. Der gelbe flockige Niederschlag, an Baryt gebunden und durch Salzsäure wieder abgeschieden, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krystallen von 175—176⁰ Schmelzpunkt, ziemlich leicht in Wasser und Weingeist löslich.

Das *Barytsalz*, $(C_8H_5(NO_2)BrO_2)_2Ba + 3H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in langen farblosen Nadeln.

Das *Kalksalz*, ebenfalls $3H_2O$ enthaltend, scheidet sich aus concentrirter Lösung in warzenförmigen Aggregaten aus.

Paradibromtoluylsäure, $C_8H_6Br_2O_2$, entsteht langsam bei Oxydation des Dibromxylols durch Kalibichromat und Schwefelsäure. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in mikroskopischen Nadeln von 185—186⁰ Schmelzpunkt, unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich.

Das *Barytsalz* mit $9H_2O$ krystallisirt in langen seideglänzenden Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Das *Silbersalz* in Wasser unlöslicher amorpher Niederschlag.

Dixylyl, $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$, ist ein farbloses stark lichtbrechendes Liquidum von 290—295⁰ Siedepunkt. Man erhält es durch Eintragen von Bromxylol in das Gemenge von Toluol und Xylol, in welchem sich Natrium befindet, Abdestilliren und Fractioniren des Destillats.

Vollrath erhielt aus dem Chlortolyl auf analoge Art einen Kohlenwasserstoff von gleichen Eigenschaften. Ob dieser aus dem von Vollrath angewandten durch Monochlorxylol verunreinigten Präparat abstammt?

VII.

Versuche mit Phosgen und Phosgenäther.

Dr. Th. Wilm und Dr. G. Wischin haben die in der Ueberschrift genannten Substanzen auf eine grosse Anzahl organischer Verbindungen einwirken lassen und theilen darüber Folgendes mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 150).

Hauptsächlich wurde der Phosgenäther der bequemen Handhabung halber in Anwendung gebracht. Resultatlos war das Experimentiren mit Ameisen-, Essig-, Bernsteinäther, mit Benzol, Naphtalin und Amylwasserstoff. Eben so wenig gelang die Darstellung der Oxalsäure aus Phosgenäther und Cyankalium, denn es bildete sich der erwartete Cyanameisenäther, $Cy[C_2O_2]C_4H_5O_2$, der sich mit Kalilauge in Oxalsäure umsetzen sollte, nicht. Auch die Einwirkung des Natriumamalgams auf Phosgenäther verlief nicht nach der Gleichung

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{matrix} + Na_2 = \left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}C_4H_5O_2\\C_4H_5O_2\end{matrix} + 2NaCl,$$

sondern der Phosgenäther zerfiel geradezu in Chlornatrium, Kohlenoxyd und Kohlensäureäther. Deshalb misslangen auch wohl alle Versuche, in denen durch Eintragen von Natrium in das Gemisch von Phosgenäther mit Haloidverbindungen verschiedene Alkoholradicale 1-, 2- und 3-basische Säuren dargestellt werden sollten.

Aldehydammoniak und Phosgenäther gaben nicht Acetessigsäure (Wichelhaus), sondern Aldehyd, Carbaminsäure und Salzsäure.

Milchsäure bildet sich nicht, wenn in ein Gemisch von Alkohol und Phosgenäther Natrium eingetragen wird, denn mit Alkohol erwärmt, geht der Phosgenäther in Kohlensäureäther über.

Phenylsäure, Phosgenäther und Natrium liefern, wenn man sie der heftigen Reaction überlässt, Salicylsäureäther und Kohlensäurephenyläther, kalt aber nicht.

Am leichtesten substituirt sich die Gruppe $[C_2O_2]C_4H_5O_2$ des Phosgenäthers in die typischen Wasserstoffatome von Ammoniakderivaten, z. B. des Harnstoffs.

Wird 1 Aeq. Harnstoff mit 1 Aeq. Phosgenäther im Kolben mit aufsteigendem Kühler erhitzt, so zerfällt er in Salzsäure und Allophansäureäther, woraus die Vff. schliessen, der letztere sei ein durch $[C_2O_2]C_4H_5O_2$ substituirter Harnstoff $N_2\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2.C_4H_5O_2.H\\H_2\end{matrix}\right.$; dagegen wendet Kolbe ein: er sei vielmehr Carbaminsäureäther, der an Stelle des Amids Harnstoff minus HO enthalte.

$$\underbrace{H_2N[C_2O_2]O.C_4H_5O}_{\text{Carbaminsäureäther}}; \qquad \underbrace{(C_2O_2)H_2{}^{N}_{H}\}N[C_2O_2]O.C_4H_5O.}_{\text{Allophansäureäther}}$$

Acetylen wirkt so wenig auf Phosgen als die Chloride der Hydrüre von Alkoholradicalen und endlich konnte auch keine Reaction des Phosgens gegen Siliciumwasserstoff eingeleitet werden.

Dagegen verhält sich das Anilin wie der Harnstoff sehr different gegen Phosgenäther und über dessen Einwirkung theilen die Vff. Folgendes mit (ibid p. 157).

Wenn 1 Aeq. Phosgenäther mit 2 Aeq. Anilin vermischt wird, so findet sehr heftige Einwirkung statt und wird nach Beendigung derselben die krystallinische Masse mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, so zieht dieses Anilinsalz aus und *Carbanilidsäureäther* hinterbleibt.

$$Cl[C_2O_2]C_4H_5O_2 + 3C_{12}H_7N = N\left\{\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right.[C_2O_2]C_4H_5O_2 + C_{12}H_7N.HCl.$$

Aus heissem Wasser sondert sich der letztere Aether erst milchig, dann in langen weissen Nadeln aus, die unlöslich in kaltem, löslicher in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Sie schmelzen bei 51,5—52° und sublimiren prachtvoll. Siedepunkt 237—238°. Die Dämpfe riechen verdünnt nach Bittermandelöl und reizen die Augen zu Thränen.

Der Carbanilidsäureäther ist isomer mit dem anthranilsauren Aether und verhält sich wie die Urethane. Denn durch Alkalien oder andere starke Basen ist nicht die Säure an diese übertragbar, sondern er zerfällt in Kohlensäure,

Anilin und Alkohol. Wahrscheinlich ist dies dieselbe Verbindung, die Hofmann aus Carbonil oder Anilocyansäure mit Alkohol erhielt.

Durch concentrirte Kalilauge zerfällt er theilweis in Kohlensäure, Alkohol und Anilin, theilweis, indem letzteres auf einen Antheil unzersetzten Aethers einwirkt, in *Biphenylcarbamid* (Biphenylharnstoff). Diese Verbindung hatte die von Hofmann ihr beigelegten Eigenschaften bis auf den Schmelzpunkt (Hofmann 205°) 225°, auch scheint ihre Löslichkeit in Alkohol geringer zu sein.

Man erhält den Biphenylharnstoff leicht durch Erhitzen von äquivalenten Mengen Carbanilidsäureäther und Anilin im zugeschmolzenen Rohr auf 160°.

Wird Ammoniak auf dieselbe Weise mit Carbanilidsäureäther erhitzt, so bildet sich nicht der Monophenylharnstoff, sondern blosser Harnstoff, wenn aber verdünntes wässeriges Ammoniak genommen wird, entsteht Biphenylharnstoff. Auch durch Wechselwirkung von Aethylurethan mit Anilin konnte kein Monophenylharnstoff gewonnen werden, sondern nur Biphenylcarbamid.

VIII.

Kleinere Notizen.

Von

Dr. A. C. Oudemans jun.

1) Ueber das Aussalzen der Seife.

Bekanntlich wird bei der Fabrikation von Kernseife auf indirectem Wege Kaliseife in starker Lösung mit einer gewissen Menge Kochsalz versetzt. Man nimmt an, dass bei Zufügung einer hinlänglichen Menge Kochsalz das Kali wenigstens grossentheils, unter Bildung einer äquivalenten Menge Chlorkalium, durch Natron ersetzt wird. Man schreibt aber die Geschmeidigkeit einer auf indirectem Wege fabricirten Seife der Beimengung einer gewissen Menge Kaliseife zu (siehe z. B. Wagner, chemische Technologie).

Nirgends habe ich jedoch eine bestimmte Angabe gefunden, hinsichtlich der Frage, *wie viel* Kali bei der üblichen Fabrikationsmethode durch Natron ersetzt werde; und aus diesem Grunde wird es nicht überflüssig sein, die Resultate einer in dieser Hinsicht ausgeführten Untersuchung kurz mitzutheilen.

In meinem Wohnorte Delft wird in der renommirten Seifensiederei der Firma Bousquet & Co. eine Kernseife fabricirt, welche bei einer vorzüglichen Güte eine angenehme Geschmeidigkeit hat. Zur Bereitung dieser Seife werden 1100 Kilogrm. Fett mit der zur Verseifung erforderlichen Menge Kalilösung erhitzt; sobald die Kaliseife fertig ist, werden 450 Liter einer 25procentigen Kochsalzlösung zugefügt und sodann die ganze Masse einige Zeit tüchtig durchgearbeitet. Darauf wird der Inhalt des Siedekessels sich selbst überlassen. Sobald sich die Seife von der kalihaltigen Salzlösung getrennt hat, wird letztere abgelassen und eine zur Lösung der Seife erforderliche Menge Wasser zugegeben. Aus dieser Lösung wird endlich durch Eingiessen von 450 Liter der 25procentigen Kochsalzlösung die Seife *zum zweiten Male* abgeschieden und nach tüchtigem Rühren erkalten gelassen. Im Ganzen wird also genug Kochsalz zugefügt, um die aus 1100 Kilogrm. Fett gebildete Kaliseife in die entsprechende Natronverbindung umzusetzen. 1100 Kilo Stearin würden 217 Kilogrm. NaCl bedürfen; und 900 Liter der 25procentigen Kochsalzlösung (spec. Gew. 1,19) enthalten 268 Kilogrm. Kochsalz.

Von der *zweimal ausgesalzenen* Seife wurde ein Stück vorsichtig verkohlt und die rückständige Masse mit Wasser erschöpft. Die Lösung wurde in zwei gleiche Theile getheilt A und B. In A wurde nach Uebersättigung mit Salpetersäure das Chlor durch Titriren mit Silberlösung bestimmt. Ich fand so 0,0690 Grm. Cl.

Die Portion B wurde mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockne verdampft. Die Menge zurückgebliebenen Chlornatriums und Chlorkaliums betrug 0,8302 Grm. In diesem Gemenge wurde jetzt das Chlorkalium als Kalium-Platinchlorid bestimmt. Ich bekam 1,1754 Grm. Kaliumplatinchlorid.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich nun Folgendes ableiten:

Wenn wir annehmen dürfen, dass die Menge Chlor in der Portion A bestimmt von Chlorkalium und Chlornatrium herrührte, die beim Aussalzen mechanisch eingeschlossen wurden, und dass von beiden Salzen gleiche Mengen in die Seife eingingen, so finden wir aus der Chlorbestimmung in der Portion A:

$$0{,}0690\ \mathrm{Cl} = \underbrace{0{,}0641\ \mathrm{NaCl} + 0{,}0641\ \mathrm{KCl}}_{0{,}1282}.$$

Aus B: Chlorüre im Ganzen aus der Asche durch Sättigen mit Salzsäure gebildet 0,8302.

Die Differenz 0,8302 — 0,1282 = 0,7020 repräsentirt dann die Menge $KCl + NaCl$, welche aus den an Fettsäuren gebundenen Basen gebildet wurde; davon war 0,2947 Chlorkalium, denn die Menge Chlorkalium (0,0641), welche wir als *Gemengtheil* der Seife angenommen haben, bildet 0,2100 Kaliumplatinchlorid. Ziehen wir dies ab von der totalen Menge an Doppelsalz 1,1754, welche wir bei der Untersuchung von B bekommen haben, so behalten wir 0,9654 für Kaliumplatinchlorid, gebildet aus dem an Fettsäure gebundenen Kali und daraus findet man zuletzt 0,2947 KCl.

Also Chlorüre gebildet aus den an Fettsäure gebundenen

Basen ($KCl + NaCl$)	= 0,7020
KCl darin enthalten	= 0,2947
Bleibt für NaCl	= 0,4073

Endlich: 0,2947 Chlorkalium entsprechen 0,1862 wasserfreies Kali; 0,4073 Chlornatrium = 0,2158 wasserfreies Natron an. Die Mengen 0,1862 und 0,2158 verhalten sich zu einander wie 46,3 p.C. zu 53,7 p.C.

So kommen wir also zu dem Resultate, dass, wenn wir dem Chlorkalium uud Chlornatrium gleichen Werth als Beimischungen der Seife zuerkennen, bei dem Aussalzen nur etwa die Hälfte des Kali durch Natron ersetzt wurde.

Dass der Chlorgehalt der Asche von gleicher Menge NaCl und KCl herrühre, ist eine Voraussetzung, die sich nicht controliren lässt. Man hat aber, wie ich meine, keinen sicheren Grund, anzunehmen, dass bei der oben beschriebenen

Fabrikationsmethode verhältnissmässig *mehr* KCl als NaCl eingeschlossen werden muss; vielmehr bin ich geneigt, das Gegentheil für wahrscheinlich zu halten, und in diesem Falle wird die Berechnung einen noch grösseren Kaligehalt der Seife angehen müssen.

---

2) Eine merkwürdige Holzversteinerung.

Vor einiger Zeit schickte mir Herr Dr. J. de Vry zur Untersuchung einige Stücke Holz von *Colbertia ovata*, einem auf Java wachsenden Baume, der von den Eingeborenen Kaju Sempun (Kaju = Holz) genannt wird; ausserdem empfing ich ein Stück desselben Holzes, wie es sich allmählich beim Liegen im Wasser eines gewissen Baches versteinert hatte. Letzteres hatte ganz und gar das Aussehen eines braunen Sandsteins und liess seine Herkunft keineswegs errathen. Die mikroskopische Untersuchung des Gesteins lehrte jedoch bald, dass man es in der That mit einem versteinerten Holze zu thun hatte, denn an einem sehr dünnen durch Schleifen präparirten Schnitte war die Structur des Holzes noch ganz deutlich wahrzunehmen.

Um einige Auskunft darüber zu erhalten, welche chemische Veränderung die anorganischen Bestandtheile des Holzes erlitten hatten und welcher Ursache die Versteinerung desselben zugeschrieben werden möchte, analysirte ich sowohl die Asche des Holzes als auch die daraus hervorgegangene Steinmasse.

Das lufttrockene Holz gab 1,9 p.C. Asche von folgender Zusammensetzung:

Kieselsäure	58,8
Phosphorsäure	1,8
Kohlensäure	8,6
Eisenoxyd	1,5
Thonerde	Spur
Manganoxyd	0,1
Kalk	12,8
Magnesia	2,7
Kali	11,3
Natron	1,8
	99,4

Die Asche sah nicht homogen aus und bestand zum Theil aus einem feinen weissen Pulver, znm Theil aus ziemlich langen zähen weissen Nadeln; in letzteren war mehr Kieselsäure als in der pulverigen Substanz enthalten, ja ich glaube sogar dass sie fast ganz daraus bestanden.

Das versteinerte Holz zeigte folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	98,0
Phosphorsäure, Eisenoxyd, Thonerde	1,3
Kalk	Spur
Organische Substanz und Wasser	0,7
	100,0

Wenn man die Resultate beider Analysen mit einander vergleicht, so sieht man, dass die ziemlich grosse Menge Kalk und Alkali aus dem Holze bei der Versteinerung fortgeschafft wurde. Ich glaube den chemischen Process, welcher dabei stattgefunden hat, auf folgende Weise deuten zu können.

Das Wasser, worin das Holz versteinert wird, enthält vermuthlich neben aufgelöster Kieselsäure viel Kohlensäure; die Kieselsäure setzt sich allmählich in dem Holze ab, während die Basen Kalk, Magnesia, Kali und Natron, unter dem Einflusse der Kohlensäure gelöst und entfernt werden. Vielleicht übt die im Holze schon vorhandene Kieselsäure, welche entweder ganz frei oder an Alkalien gebunden war, eine Anziehung auf die im Wasser gelöste Kieselsäure aus; vielleicht wird auch die Aufnahme der Kieselsäure zum Theil durch die organische Structur des Holzes bedingt.

---

3) Analyse einer Smalte.

Die Analyse einer prächtigen, feurigen, Ultramarin ähnlichen Smalte lieferte mir folgende Resultate:

Kieselsäure	63,7
Bleioxyd	2,7
Kobaltoxydul	5,7
Kali	20,1
Thonerde	4,0
Eisenoxyd	1,3
Wasser	1,7
	99,2

Von Nickeloxydul war keine Spur zu finden.



4) Eine Zink-Eisen-Legirung.

Es ist bekannt, dass Eisen von schmelzendem Zink gelöst wird. Nirgend findet man aber einer bestimmten Legirung der beiden Metalle Erwähnung gethan; ebensowenig wird angegeben, *wie viel* Eisen von Zink gelöst werden kann.

Das ausführliche Lehrbuch der anorganischen Chemie von Dr. F. Otto (4. Aufl., 3. Abth., S. 185) sagt über die Legirungen des Zinks und Eisens nur Folgendes:

„Schmelzendes Zink löst Eisen auf, deshalb ist das in eisernen Gefässen geschmolzene Zink des Handels stets eisenhaltig. Der Gehalt an Eisen ist Ursache, dass sich solches Zink viel leichter in Säuren löst, als reines Zink."

Vor einiger Zeit wurde mir eine Metallmasse zur Untersuchung übergeben, welche sich während des wochenlangen Schmelzens von Zink in eisernen Gefässen auf dem Boden derselben abgesetzt hatte und wegen seines relativ hohen Schmelzpunkts sehr hinderlich war und darum, nachdem es sich in ziemlicher Menge angesammelt hatte, als unnütz zur Seite gelegt wurde. Das Metall sah sehr schön und glänzend auf dem Bruch aus, jedoch ganz anders als reines Zink, viel weisser und zackiger. Es löste sich mit stürmischer Heftigkeit in verdünnnter Schwefel- und Salzsäure und enthielt 4,6 p.C. Eisen. Wenn die Legirung als eine bestimmte chemische Verbindung betrachtet werden könnte, würde diese am besten mit der Formel $FeZn_{36}$ ($Fe = 56$, $Zn = 32,75$) übereinstimmen.

---

5) Analyse zweier Labradorite.

Auf Veranlassung meines Collegen H. Vogelsang analysirte ich zwei Labradorite, von welchen der eine von Labrador abstammend, ein violettes Farbenspiel zeigte, der andere dagegen weiss, nicht durchsichtig und sehr wenig spaltbar war.

Die Resultate sind folgende:

Violetter Labradorit	
Kieselsäure	56,21
Thonerde	29,19
Eisenoxyd	1,31
Kalk	11,14
Magnesia	0,51
Natron	1,37
Kali	Spur
Glühverlust	Spur
	99,73

Weisser Labradorit	
Kieselsäure	58,1
Eisenoxyd und Thonerde	27,9
Kalk	9,4
Magnesia	Spur
Natron	5,1
	100,5

(Vgl. H. Vogelsang, sur le labradorite coloré de la côte de Labrador in: Archives Nierlandaises des Sciences exactes et naturelles t. **3**, p. 1.)

IX.

Notizen.

1) Darstellung des Alloxans.

v. Liebig empfiehlt dafür folgende Methode, welche beinahe die theoretische Menge und zwar unverändert aufzubewahrendes Product liefert (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 366).

Man trägt die aus ihrer alkalischen Lösung mittelst Salzsäure gefällte rohe Harnsäure in ein Gemenge von 1 Th. roher Salpetersäure (1,42 spec. Gew.) mit 8—10 Th. heissen Wassers (60—70° C.) allmählich ein, so lange bis die Flüssigkeit zwiebelroth geworden ist. Dann erhitzt man bis zum Sieden und filtrirt.

Das Filtrat wird nun mit einer concentrirten Zinnchlorürlösung, die man mit ihrem gleichen Volum roher Salzsäure vermischte, unter Umrühren versetzt. Der nach einiger Zeit gefallene pulverige Niederschlag von Alloxantin wird durch Decantation getrennt, die abgegossene Lösung von neuem mit Zinnsalz und zwar so oft vermischt, bis sie gelb wird, und die einzelnen Portionen des Alloxantins auf Filtern mit destillirtem Wasser unter Zusatz von ein wenig Salzsäure ausgewaschen.

Das auf Ziegelsteinen getrocknete und zerriebene Alloxantin trägt man in eine Mischung von 2 Th. rauchender Sal-

petersäure von 1,5 spec. Gew. und 1 Th. käuflicher von 1,42 spec. Gew., so dass das Ganze einen dicken Brei bildet, lässt diesen einige Tage stehen und wenn bei einer Probe sich die Masse völlig in Wasser löst, breitet man den Brei auf Ziegelsteinen aus, damit er an der Luft trockne.

Völlig lufttrocken erhitzt man das entstandene Alloxan im Wasserbad so lange bis es nicht mehr nach Salpetersäure riecht, löst in heissem Wasser und überlässt das Filtrat der Krystallisation. Die Krystalle sind in der Regel farblos, wasserhell und frei von Salpetersäure und halten sich gut.

Die aus Guano erhaltene Harnsäure ist meist braun und eben so das Alloxan daraus. Dann muss man dieses mit ein wenig Blutkohle entfärben.

Aus der vom Alloxantin abgegossenen Flüssigkeit kann man durch Verdampfen grosse Krystalle von Chlorammonium-Zinnchlorid gewinnen und aus diesen wieder Zinnchlorür, wenn man ihre Lösung auf granulirtes Zinn wirken lässt.

---

2) Synthese des Guajacols.

Die Muthmassung Kekulé's, dass das Guajacol der saure Methyläther des Brenzcatechins, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix}\right.$, sei, fand durch v. Gorup-Besanez's Synthese des Guajacols Bestätigung, nachdem derselbe schon die Zersetzung des Guajacols durch Jod und Phosphor in Jodmethyl und Brenzcatechin beobachtet hatte.

Die Synthese des Guajacols bewerkstelligt v. Gorup durch Erhitzen von Brenzcatechin, Kalihydrat und methylschwefelsaurem Kali im zugeschmolzenen Rohr auf 170 bis 180° C. Der braune Röhreninhalt nach vollendeter Operation war mit Krystallen von schwefelsaurem Kali durchsetzt und besass den mild aromatischen Geruch nach Perubalsam, der das Guajacol kennzeichnet. Das braune Oel, mit Wasser wiederholt erwärmt, im Wasserstoffstrom getrocknet, destillirte bei 199° farblos über und besass alle Eigenschaften des Guajacols, namentlich die grüne Reaction mit Eisenchlorid und die Fähigkeit mit Kalitinctur einen Krystallbrei zu geben.

Diese Verbindung enthielt 12,84 p.C. Kalium, entsprechend dem sauren Guajacol-Kalium, welches nach der Theorie 12,88 Kalium enthält.

Die Synthese scheint einfach nach dem Schema zu erfolgen:

$$C_6H_6O_2 + KHO + CH_3KSO_4 = K_2SO_4 + H_2O + C_7H_8O_2.$$

Kürzlich wurde in des Vfs. Laboratorium beobachtet, was er schon früher vermuthet hatte, dass auch das rheinische Buchenholztheerkreosot zuweilen viel mehr Kreosot als Guajacol enthält, wie es beim englischen und mährischen Product in der Regel der Fall ist.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 247.)

---

3) Ueber das Atropin.

Im Anschluss an seine früheren Mittheilungen (dies. Journ. 96, 429) veröffentlicht K. Kraut einige weitere Resultate neuer Versuche (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 236).

Zersetzung des Atropins durch Baryt. Früher erhitzte der Vf. behufs Spaltung das Atropin mit gesättigtem Barytwasser anhaltend bei 100° und erhielt Tropin, $C_8H_{15}NO_2$ und Atropasäure, $C_9H_8O_2$; letztere war aber ein Veränderungsproduct der Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, durch Baryt.

Man kann nun die Zersetzung des Atropins in Tropin und Tropasäure erreichen, wenn man Barytwasser wochenlang mit Atropin in Berührung lässt und dabei öfters auf 58° erwärmt. Die abgeschiedene Säure giebt an Benzol nur wenig Atropasäure ab und lässt sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren. Nur die letzte Mutterlauge enthält etwas zähe glasartige Substanz, die mit Barytwasser Atropasäure liefert, aber kein Tropin.

Wenn Atropin mit Barytkrystallen und zu wenig Wasser auf 125° erhitzt wird, entsteht etwas Isatropasäure, welche sich nicht bildet, wenn man Atropasäure mit Baryt anhaltend auf 160° erhitzt.

Käufliches Atropin enthält zuweilen eine in kochendem Barytwasser nicht lösliche Base, die ölartig ist und harzartig erstarrt. Durch Lösen derselben in Salzsäure und Zusatz von

Platinchlorid erhält man ein in hellgelben feinen Schuppen niederfallendes Doppelsalz, worin der Base die Zusammensetzung $C_{18}H_{25}NO_4$ zukommt.

Die vom Vf. früher als atropasaurer Kalk beschriebenen Krystalle sind tropasaurer. Von neuem aus reiner Tropasäure dargestellt erhielt er 1) die bekannten Tafeln mit 14,82 bis 14,73 p.C. Krystallwasser, die über Vitriolöl ihr Wasser abgaben; 2) Nadeln eines wasserfreien Salzes mit 15,37 p.C. Kalk, entsprechend $C_9H_9CaO_3$, deren Säure in Benzol unlöslich, in Wasser löslich und von 119,5—120° Schmelzpunkt; 3) Nadeln und Krystallkrusten mit 4,41—10,66 p.C. Wassergehalt.

Die Tafeln werden beim Erhitzen in der Mutterlauge matt und die Nadeln verwandeln sich bei längerem Liegen in der Mutterlauge in Tafeln.

Bis 200° kann das Kalksalz im Wasserstoffstrom erhitzt werden, ohne in atropasaures Salz überzugehen, aber bei 220° wird es rasch zersetzt, Oeltropfen von Bittermandelgeruch gehen über und kohlensaurer, atropasaurer und isatropasaurer Kalk hinterbleiben.

Zersetzung des Atropins durch Salzsäure. Wenn man die Lösung des Atropins in überschüssiger rauchender Salzsäure einige Zeit stehen lässt, so zieht Aether daraus Tropasäure aus. Erhitzt man sie dagegen auf 100°, so bildet sich neben Tropasäure eine in Benzol lösliche Masse, die als amorphes gelbes Harz hinterbleibt und in Weingeist, Aether und kohlensauren Alkalien sich löst. Diese amorphe Säure hat die Zusammensetzung der Atropa- und Isatropasäure, enthält dagegen keine von beiden, nach den betreffenden Lösungsmitteln zu urtheilen. Aber nach längerem Stehen unter Wasser oder beim Kochen mit Barytwasser geht sie in Isatropasäure über.

---

4) Einige Salze der natürlichen und künstlichen Valeriansäure.

Die mehrseitig behauptete Thatsache einer Verschiedenheit gewisser Salze der natürlichen und künstlichen Valeriansäure mit derselben Base hat Dr. C. Stalmann experimentell geprüft (Ann. d. Chem. u. Pharm. 147, 129). Er ist zu dem

Ergebniss gelangt, dass in der That in einem einzigen Salze ein erheblicher Unterschied bemerkbar ist und auf Grund desselben nur eine Isomerie, keine Identität der beiden Säuren angenommen werden dürfe.

Als Material diente einerseits die aus Baldrianwurzel abdestillirte Säure von 175° Siedepunkt, andererseits eine aus Fuselöl mit Chromsäure nach Kolbe (Lehrb. **1**, 867) dargestellte von 174,6° Siedepunkt. Die untersuchten Salze sind die des Baryts, Strontians, Zinks und Chinins.

Das *Barytsalz* der natürlichen Säure krystallisirte im Exsiccator in grossen Blättern $\dot{Ba}C_{10}H_0O_3 + 2\dot{H}$, die an der Luft etwa $^1/_4$ ihres Wassers verloren. — Das Barytsalz der künstlichen Säure war durchaus nicht zum Krystallisiren zu bringen, sondern trocknete zu einem zähflüssigen Syrup ein. Dies ist der einzige Unterschied zwischen beiden Säuren.

Die *Strontiansalze* erhält man im Exsiccator in blättrigen Krystallen auf gleiche Art, nur die der natürlichen Säure waren besser ausgebildet. Das bei 100° getrocknete Salz entsprach der Formel $\dot{Sr}C_{10}H_9O_3$, es verliert aber bei 100° schon etwas Säure.

Die *Zinksalze* krystallisiren ebenfalls in derselben Gestalt und von der natürlichen Säure besser ausgebildet. Ueber Schwefelsäure getrocknet entsprechen sie $\dot{Zn}C_{10}H_9O_3$. Sie schmolzen bei etwa 80° C. und verloren dabei an Säure.

Die *Chininsalze*, von denen man am meisten die Verschiedenheit hervorgehoben, sind gleichwohl in krystallographischer wie chemischer Rücksicht identisch. Aber ihre Zusammensetzung ist nicht die L. Bonaparte's, sondern $C_{40}H_{24}N_2O_4 . \dot{H} . C_{10}H_9O_3$, d. h. um 1 $\dot{H}$ ärmer. Beim Schmelzen (etwa 85° C.) verlieren sie nicht nur Wasser, sondern auch Säure.

---

5) Reduction der Unterschwefelsäure.

Wenn gelöster unterschwefelsaurer Baryt längere Zeit mit Natriumamalgam in Berührung ist, darnach mit Salzsäure übersättigt wird, so entwickeln sich nach R. Otto reichliche Mengen schwefliger Säure und etwas Schwefelwasserstoff, während Schwefel sich abscheidet.

Die Entstehung der schwefligen Säure veranschaulicht der Vf. durch die Gleichung $S_2O_5 + H = 2\dot{S} + \dot{H}$. Die Bildung des Schwefelwasserstoffs setzt er auf Rechnung einer weiteren Reduction der schwefligen Säure und die des Schwefels auf eine gegenseitige Einwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure.

Dass bei dieser Zersetzung der Unterschwefelsäure das *primum movens* der Wasserstoff und nicht etwa eine hohe Temperatur sei, lehrt der Versuch, wenn man ihn in Gefässen, von Schnee umgeben, ausführt. Auch findet keine Abscheidung von schwefelsauren Baryt statt.

Zink und Salzsäure reduciren die Unterschwefelsäure ebenfalls zu schwefliger Säure.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 187.)

---

6) Vierfach weinsaures Chinidin (Cinchonidin).

Wenn nach Hesse (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 241) das neutrale Chinidintartrat in kochendem Wasser behandelt und so viel Weinsäure hinzugesetzt wird, bis sich alles in etwa 10 Th. Wasser gelöst hat, so scheidet sich beim Erkalten das vierfachsaure Salz $\text{C}_{20}H_{24}N_2\text{O} . 2(\text{C}_4H_6\text{O}_6) + 3H_2\text{O}$ in schönen langen Prismen ab. Diese verlieren bei 120° ihr Krystallwasser, schmelzen bei 170° und gehen in die amorphe Modification der Base über, welche Ammoniak aus seinen Salzen austreibt und ganz dem amorphen Cinchonin gleicht, vielleicht mit ihm identisch ist. Sie werden durch kaltes Wasser allmählich, durch kochendes sogleich unter Abscheidung eines weissen Pulvers zerlegt. Im letzteren Fall bilden sich kleine Prismen des neutralen Tartrats $(\text{C}_{20}H_{24}N_2\text{O})_2 . \text{C}_4H_6H_6 + 2H_2\text{O}$. Ein Theil des Chinidins bleibt aber in Lösung.

Es ist also ein zweifach weinsaures Chinin nicht darzustellen und was Leers dafür gehalten, muss neutrales Salz gewesen sein.

Die übrigen drei Chinabasen bilden mit Weinsäure keine vierfachsauren Salze, sondern aus Cinchonin- und Conchinin-(Chinidin-)lösungen scheiden sich bei Zusatz von überschüs-

siger Weinsäure die bekannten Bitartrate aus und aus Chininsalz erhält man nur eine syrupdicke Flüssigkeit, die nicht krystallisirt.

Die Weinsäure verhindert die Fällung keiner der Chinabasen durch Ammoniak.

7) Ueber den Propylphycit.

Die von Claus aufgestellten Einwürfe gegen Carius' Ansichten über den Propylphycit widerlegt letzterer (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 120) theilweis auf Grund neuer bisher noch nicht veröffentlichter Versuche von Wolff. Er kommt zu dem Resultat, dass Claus einen ganz anderen Körper unter Händen gehabt haben müsse, wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Chlorbromhydrins durch Wasser. Dergleichen bilden sich nach Wolff mancherlei. Beweis dafür ist, dass Claus stets nur Kohlensäure, Wolff dagegen stets Oxalsäure als Zersetzungsproduct durch Baryt erhielt; ferner dass Carius und Wolff nie Glycerinsäure bekamen.

Hat Claus wirklich das reine Bichlorbromid unter Händen gehabt, so muss sich dieses mit Wasser in den Glycerinsäurealdehyd zerlegt haben, welcher sich mit schwefelsaurem Silber in Glycerinsäure verwandelte.

Schliesslich erklärt Carius, dass er schon lange den Propylphycit nicht mehr als einsäurigen Alkohol, sondern als Hydroxylglycerin betrachte.

8) Synthese des Guanidins.

Von gewissen theoretischen Betrachtungen aus wurde E. Erlenmeyer zu Versuchen über die künstliche Darstellung des Guanidins veranlasst. Er leitete Chlorcyan in weingeistiges Ammoniak und erhitzte die Flüssigkeit einige Zeit in zugeschmolzenem Rohr auf 100°. Noch ehe der Salmiak verschwunden war, liessen sich erhebliche Mengen von Guanidin in der Flüssigkeit nachweisen.

Der Vorgang besteht offenbar in einem Angriff des zuerst sich bildenden Cyanamids auf das Ammoniak des Sal-



miaks und das Endresultat veranschaulicht sich so: $\mathrm{CNCl} + 2NH_3 = \mathrm{CH_5N_3 . HCl}$.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 258.)

---

9) Ueber Trichloracetal und die Bildung von Chloral.

Die Ansicht Lieben's, welcher die bei Einwirkung von Chlor auf Alkohol entstehenden Producte als gechlorte Derivate des Acetals erkannte, und daraus folgerte, dass das Chloral sich unter dem Einfluss von Salzsäure auf Trichloracetal bilde, hat Paterno durch den Versuch zu beweisen gesucht.

Man erhält nach ihm (Compt. rend. t. **67**, p. 765) Trichloracetal neben Bichloracetal, beim Einleiten von Chlor in Alkohol von 80° C. Zu dem entstandenen Product fügt man Wasser, sammelt und wäscht das sich abscheidende Oel mit Kali und unterwirft es der Destillation. Das Trichloracetal ist in dem über 185° C. übergehenden Destillat enthalten, und, um es rein zu bekommen, destillirt man diesen Theil in einem Strom von Wasserdämpfen, fängt das letzte Viertel besonders auf und behandelt dieses auf dieselbe Weise. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation geht eine kleine Menge krystallinischer Substanz über, welche zwischen Fliesspapier getrocknet, noch einmal destillirt, und aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt, das reine Trichloracetal darstellt.

Dasselbe krystallisirt in leichten glänzenden Nadeln, welche dem Caffeïn gleichen, schmilzt bei 72° und siedet bei 230° C. unter theilweiser Zersetzung. Alkohol und Aether lösen es leicht.

Erhitzt man Trichloracetal mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei 150° C., so geht bei der Destillation des entstandenen Products eine Flüssigkeit über, welche Vf. nach allen ihren Eigenschaften für identisch mit dem Chloral hält. Die erhaltene Menge war jedoch nicht genügend gross, um vollkommen gereinigt und analysirt zu werden.

X.

Untersuchungen verschiedener Mineralien.

Von

R. Hermann.

1) Ueber Cyanochalcit, ein neues Mineral.

Bei der Durchmusterung einer Partie Mineralien von Nishny-Tagilsk, fand ich eines, das in seinen äusseren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit Kupferblau hatte. Bei einigen Versuchen, die ich damit anstellte, ergab sich aber, dass es, ausser Kieselsäure, Kupferoxyd und Wasser, auch noch eine nicht unbeträchtliche Menge von Phosphorsäure enthielt. Dadurch unterschied es sich vom Kupferblau und näherte sich dem Demidowit, mit dem es sich aber, wie wir sehen werden, nicht vereinigen liess. Es war daher ein neues Mineral, welches ich Cyanochalcit genannt habe.

Dieses neue Mineral findet sich zu Nishny-Tagilsk auf zersetztem Diorit, zusammen mit Kupferschwärze und Phosphorchalcit. Es bildete eine mehrere Linien dicke Schicht, die mit dünnen Lagen von Phosphorchalcit wechselte und auch damit bedeckt war.

Der Cyanochalcit ist derb; Bruch eben und dicht, spröde; schimmernd bis matt; Kanten durchscheinend. Himmelblau. Härte 4,5. Spec. Gew. 2,79.

Beim Erhitzen verliert das Mineral viel Wasser und wird dabei schwarz.

Mit Flüssen entstehen die Reactionen von Kupferoxyd und Kieselsäure.

Von Salzsäure wird das Mineral leicht und ohne Aufbrausen zersetzt, wobei sich Kieselsäure pulverförmig abscheidet.

In der sauren Lösung bewirkt molybdänsaures Ammoniak einen gelben, pulverförmigen Niederschlag von phosphorsaurer Molybdänsäure.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff	Gef. Propor.	Ang. Prop.
Kieselsänre . . .	26,90	13,98	17,96	18
Phosphorsäure . .	6,95	3,89	5	5
Knpferoxyd . . .	49,63	10,01	12,86	13
Wasser	16,52	14,68	18,86	19
	100,00			

Diese Sauerstoff-Proportion führt zu der Formel:

$$\dot{Cu}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 9\dot{Cu}\dddot{Si} + 19\dot{H}.$$

Diese Formel kann auch geschrieben werden:

$$(\dot{Cu}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{H}) + 9(\dot{Cu}\dddot{Si} + 2\dot{H}).$$

Der Cyanochalcit ist daher eine Verbindung von:

1 At. Libethenit $= \dot{Cu}_4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{H}$ und

9 „ Chrysokoll (Kieselkupfer, Kupfergrün) $= \dot{Cu}\dddot{Si} + 2\dot{H}$.

Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung ist:

		Ber.	Gef.
$9\dddot{Si}$	3463,83	26,77	26,90
$1\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	892,28	6,89	6,95
$13\dot{Cu}$	6443,97	49,82	49,63
$19\dot{H}$	2137,50	16,52	16,52
	12937,58	100,00	100,00

Untersuchen wir jetzt die Beziehungen des Cyanochalcits zu Kupferblau und Demidowit, da sie die einzigen Mineralien sind, denen der Cyanochalcit nahe steht.

Vom Kupferblau von Bogoslowsk gab G. Rose folgende Charakteristik.

Derb; Bruch muschlig bis eben; spröde; kantendurchscheinend bis undurchsichtig; himmelblau. Härte 4,5. Spec. Gew. 2,56.

Mit diesen Charakteren stimmte nach Breithaupt auch ein Mineral vom Schapbachthale in Baden überein, in welchem Plattner, ausser Kieselsäure und Wasser, deren Quantität nicht bestimmt wurde, 45,5 p.C. Kupferoxyd fand.

Was den Demidowit von Nishny-Tagilsk anbelangt, so gab v. Nordenskjöld folgende Charakteristik:

Dünne Schichten auf Malachit mit spiegelnder, sehr feinrissiger Oberfläche. Amorph; kantendurchscheinend; brüchig; himmelblau. Härte 2,0. Spec. Gew. 2,25.

Als Zusammensetzung des Demidowits fand v. Nordenskjöld:

		Sauerstoff		Gef. Propor.	Ang. Prop.
Kieselsäure . . .	31,95	16,30		11,90	12
Phosphorsäure . .	10,22	6,87		5,00	5
Kupferoxyd . . .	33,14	6,67	7,90	5,77	6
Talkerde . . .	3,15	1,23			
Wasser	23,03	20,47		14,94	15
Thonerde . . .	0,53				
	102,02				

Diese Sauerstoff-Proportion führt zu der Formel:

$$\dot{C}u_3\dddot{\ddot{P}} + 3(\dot{C}u\dddot{S}i_2 + 15\dot{H}).$$

An eine Identität von Cyanochalcit mit Demidowit ist daher gar nicht zu denken, da sich diese Mineralien durch ganz verschiedene Härte, verschiedenes spec. Gew. und verschiedene stöchiometrische Constitution von einander unterscheiden.

Eine viel grössere Aehnlichkeit hat aber der Cyanochalcit mit Kupferblau. In dieser Beziehung wäre folgendes zu bemerken:

Bisher sind die Mineralogen der Ansicht, dass Kupferblau dieselbe Zusammensetzung habe, wie Kieselkupfer oder Chrysokoll und dass diese Mineralien alle nach der Formel $\dot{C}u\dddot{S}i + 2\dot{H}$ zusammengesetzt wären. Diese Ansicht gründete sich darauf, dass Plattner im Kupferblau von Schapbach 45,5 p.C. Kupferoxyd und ausserdem blos noch Wasser und Kieselsäure gefunden hatte, und dass diese Menge von Kupferoxyd mit derjenigen übereinstimmte, welche die Formel $\dot{C}u\dddot{S}i + 2\dot{H}$ erfordert, nämlich 44,82 p.C.

Diese Ansicht kann aber nicht richtig sein, da sie nicht erklärt, weshalb Kupferblau und Kieselkupfer verschiedene Farben besitzen, indem das eine rein blau, das andere grün gefärbt ist.

Ich vermuthe, dass das Kupferblau ebenfalls Phosphorsäure enthalten dürfte, die bei den bisherigen chemischen Prüfungen übersehen wurde, und dann würden sich Kupferblau und Cyanochalcit sehr nahe stehn. Aber auch in diesem Falle könnte man beide Mineralien nicht als identisch betrachten, weil ihre spec. Gew. und ihr Gehalt an Kupferoxyd merklich verschieden sind.

Das Knpferblau hat nach G. Rose ein spec. Gew. von

2,56, während das des Cyanochalcits 2,79 ist. Das Kupferblau enthält nach Plattner 45,5 p.C. Kupferoxyd, während der Cyanochalcit 49,63 p.C. enthält.

Wenn also das Kupferblau wirklich Phosphorsäure enthalten sollte, was noch nachzuweisen ist, so müsste doch die Proportion vom Kupferoxyd und Phosphorsäure oder von Kupferphosphat und Kupfersilicat verschieden sein von den Proportionen dieser Bestandtheile im Cyanochalcite, woraus eine Verschiedenheit dieser Mineralien in stöchiometrischer Hinsicht hervorgeht.

Ich bedaure, dass ich nicht im Besitz des ächten Kupferblaus von Bogoslowsk oder Schapbach bin, um diese Mineralien auf einen Gehalt an Phosphorsäure prüfen zu können; vielleicht sehen sich aber andere durch diese Bemerkungen veranlasst, diese Prüfung vorzunehmen.

---

2) Ueber den sogenannten Gibbsit von Chester-County in Pennsylvanien.

Unter dieser Bezeichnung erhielt ich zwei Mineralien, die sich zwar äusserlich ähnlich waren, aber eine ganz verschiedene Zusammensetzung hatten. Das eine war Hydrargillit und das andere Wawellit. Ich habe beide näher untersucht.

a) Hydrargillit von Chester County.

Derselbe bildete einen stalaktitischen Ueberzug auf Brauneisenstein. Unter der Lupe erschien das Mineral als ein Aggregat kleiner Kugeln, die wie Perlen zu zapfenförmigen Bildungen zusammengereiht waren. Auf dem Bruche zeigten diese kleinen Kugeln eine versteckt excentrisch-strahlige Textur. Bruch splittrig, kantendurchscheinend, schimmernd bis matt; grau. Härte 3,0. Spec. Gew. 2,35. Unschmelzbar.

Mit Kobaltsolution gebrannt, entstand eine schöne blaue Färbung.

Beim Erhitzen verflüchtigte sich viel Wasser, welches keine Flusssäure enthielt.

Mit Schwefelsäure eingedampft entstand eine Lösung in der molybdänsaures Ammoniak, beim Erwärmen, eine geringe

Menge eines gelben Niederschlags von phosphorsaurer Molybdänsäure hervorbrachte.

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

Phosphorsäure . . .	0,91
Thonerde	63,84
Wasser	33,45
Kieselsäure	1,50
Magnesia, Eisenoxyd	Spur
	99,70

Das Mineral ist daher im Wesentlichen $\ddot{A}l + 3\dot{H}$, welche Formel der Zusammensetzung des Hydrargillits entspricht.

b) Wawellit von Chester-County.

Derselbe bildete ebenfalls einen stalaktitischen Ueberzug auf Brauneisenstein.

Unter der Lupe erschienen diese Stalaktiten als Aggregate kleiner Kugeln. Die Bruchflächen derselben waren ausgezeichnet krystallinisch und besassen eine excentrischblättrige Textur.

Bei geringem Drucke zerfiel das Mineral in zarte durchsichtige Blättchen mit lebhaftem Perlmutterglanz. Farbe weiss. Härte 3,5. Spec. Gew. 2,30.

Beim Erhitzen gab das Mineral Wasser und Spuren von Flusssäure.

Von Schwefelsäure wurde es leicht gelöst. In der sauren Lösung brachte molybdänsaures Ammoniak einen starken Niederschlag von phosphorsaurer Molybdänsäure hervor.

Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat blieben 3,08 p.C. Eisenoxyd ungelöst.

Die alkalische Lösung wurde durch überschüssiges kieselsaures Natron gefällt und die Phosphorsäure nach vorgängiger Entfernung der überschüssigen Kieselsäure, durch schwefelsaure Magnesia abgeschieden. Man erhielt dabei:

Phosphorsäure . . .	32,70
Thonerde	35,83
Wasser	28,39
Eisenoxyd	3,08
Flusssäure	Spur
	100,00

Diese Zusammensetzung entspricht der des Wawellits.

Dazu muss ich noch bemerken, dass das von mir untersuchte Mineral wahrscheinlich dasselbe ist, welches bereits von Genth als Wawellit von Steamboat, Chester-County, Pennsylvanien, beschrieben wurde. Genth erhielt:

Phosphorsäure	34,68
Thonerde	36,67
Wasser	28,29
Eisenoxyd	0,22
Flussäure	Spur
	99,86

Bei den sogenannten Gibbsiten von Chester-County wiederholt sich also dasselbe, was ich bereits vor längerer Zeit bei den Gibbsiten von Richmond nachgewiesen habe. An beiden Orten kommen nämlich stalaktitische Bildungen auf Brauneisenstein vor, die theils aus Hydrargillit, theils aus Thonerde-Phosphaten bestehen und wegen der Aehnlichkeit ihrer äusseren Beschaffenheit mit einander verwechselt werden. In Richmond ist aber das Phosphat Gibbsit $= \dddot{A}l\dddot{\overline{P}} + 8\dot{H}$, während zu Chester-County das Phosphat aus Wawellit $= \dddot{A}l_3\dddot{\overline{P}} + 12\dot{H}$ besteht.

---

3) Ueber den Phosphorsäure-Gehalt des Diaspors vom Ural, sowie Bemerkungen über den Hydrargillit von Villa ricca.

Da die natürlichen Thonerde-Hydrate so häufig Phosphorsäure enthalten, so habe ich auch den Diaspor vom Ural und den Hydrargillit von Villa ricca auf einen Gehalt dieser Säure geprüft.

1) Diaspor.

Die untersuchten Proben stammten alle aus dem Schmirgel-Bruche in der Nähe von Mramorsk, District von Katherinenburg.

a) Gelber Diaspor.

Derselbe bildete stark glänzende, zellig verwachsene blättrige Aggregate von braungelber Farbe. Spec. Gew. 3,40.

Beim Erhitzen verlor er 15,0 p.C. Wasser. Von Schwefelsäure wurde er nicht gelöst; sogar beim Schmelzen mit Kalihydrat wurde das zuvor geglühte Mineral nur wenig an-

gegriffen, weshalb man ungeglühtes Mineral zum Aufschliessen mit Kalihydrat verwenden musste. Beim Lösen der Schmelze in Wasser blieben 6,60 p.C. Eisenoxyd ungelöst.

Nach dem Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Salpetersäure entstand nach Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak und Erwärmen ein geringer gelber Niederschlag von phosphorsaurer Molybdänsäure.

Man bestimmte die Quantität der Phosphorsäure auf die Weise, dass man die saure Lösung mit salzsaurem Kalk versetzte. Ueberschüssiges Ammoniak brachte jetzt einen Niederschlag hervor, der aus phosphorsaurem Kalk und Thonerdehydrat bestand. Man digerirte jetzt diesen zuvor ausgewaschenen Niederschlag, in noch nassem Zustande, mit schwacher Natronlauge. Dabei wurde das Thonerdehydrat gelöst, während der phosphorsaure Kalk, gemengt mit kohlensaurem Kalk, ungelöst blieb. Letzterer wurde in Salzsäure gelöst, der phosphorsaure Kalk durch Ammoniak niedergeschlagen und, um eine neue Bildung von kohlensaurem Kalk zu verhindern, rasch abfiltrirt. Man erhielt auf diese Weise als Zusammensetzung des gelben Diaspors:

Phosphorsäure . . .	0,45
Thonerde	77,95
Eisenoxyd	6,60
Wasser	15,00
	100,00

b) Fasriger Diaspor.

Derselbe bildete schmale Gänge und Schnüre, welche Schmirgel durchsetzten. Der Diaspor dieser Gänge war parallelfasrig, ähnlich dem Asbeste, mit verticaler Richtung der Fasern auf die Wände der Gänge. Farbe milchweiss; auch gelblich und bräunlich, mit häufigem Wechsel der Farben. Spec. Gew. 3,23.

Chemisches Verhalten und Analyse wie vorstehend.

Als Zusammensetzung wurde erhalten:

Phosphorsäure . . .	1,60
Thonerde	77,90
Eisenoxyd	6,50
Wasser	14,00
	100,00

c) Grauer Diaspor.

Derselbe bildete grossblättrige Aggregate von grauer Farbe. Spec. Gew. 3,35.

Durch Glühen verlor er 15 p.C. Wasser.

Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Lösen in Wasser blieben 5 p.C. Eisenoxyd ungelöst.

Die saure Lösung gab mit molybdänsaurem Ammoniak einen starken gelben Niederschlag von phosphorsaurer Molybdänsäure.

Man bestimmte die Phosphorsäure nach dem Ausfällen der Thonerde durch kieselsaures Natron als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Als Resultat wurde erhalten:

Phosphorsäure	12,85
Thonerde	67,15
Eisenoxyd	5,00
Wasser	15,00
	100,00

Alle diese Diaspore waren daher im Wesentlichen $\ddot{Al}\dot{H}$. Doch wurde stets eine wechselnde Menge von Thonerde durch Eisenoxyd vertreten. Ausserdem war ihnen ein Thonerde-Phosphat in sehr verschiedenen Proportionen beigemengt.

2) Hydrargillit von Villa ricca.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch den schönen Hydrargillit von Villa ricca in Brasilien auf einen Gehalt an Phosphorsäure geprüft.

Das Mineral bildete haselnussgrosse Kugeln, die durch Brauneisenstein verkittet wurden.

Auf dem Bruche zeigten diese Kugeln eine verschiedene Textur. Sie hatten eine schalige Zusammensetzung und war die Substanz dieser Schalen theils dicht, theils excentrisch strahlig. Farbe grau, ins Bräunliche. Härte 3. Spec. Gew. 2,39.

Von Schwefelsäure wurde das Mineral auch im geglühten Zustande leicht gelöst. Es ist dies ein merkwürdiger Unterschied in dem Verhalten des geglühten Hydrargillits, im Vergleich mit dem des geglühten Diaspors, der von Schwefelsäure nicht gelöst wird.

Die saure Lösung des Hydrargillits gab mit molybdän-

saurem Ammoniak, auch nach dem Erwärmen, keine Spur eines Niederschlags, woraus hervorgeht, dass der Hydrargillit von Villa ricca keine Phosphorsäure enthält und daher der einzige ist, der ganz frei von Phosphorsäure ist.

Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Lösen in Wasser blieben 2,00 p.C. Eisenoxyd ungelöst.

Durch Glühen verlor das Mineral 34,4 p.C. Wasser.

Der Hydrargillit von Villa ricca bestand aus:

Thonerde	63,60
Eisenoxyd	2,00
Wasser	34,40
	100,00

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel $\ddot{A}l + 3\dot{H}$ mit Vertretung einer geringen Menge von Thonerde durch Eisenoxyd. Es ist dies dieselbe Zusammensetzung, die bereits durch v. Kobell gefunden wurde, der dies Mineral zuerst untersucht und beschrieben hat.

Die Formel $\ddot{A}l + 3\dot{H}$ erfordert:

		Ber.
$\ddot{A}l$	642,0	65,54
$3\dot{H}$	337,5	34,46
	979,5	100,00

XI.

Ueber den Basalt und Hydrotachylyt von Rossdorf bei Darmstadt.

Von

Dr. Theodor Petersen in Frankfurt a./M.

Unter den basaltischen Erhebungen, welche sich südlich vom Vogelsberg bis über den Main erstrecken, nimmt der Rossberg bei Rossdorf, in der Nähe von Darmstadt, 1003 had. Fuss über dem Meere, eine hervorragende Stelle ein. Der hier anstehende Basalt ist blaugrau von Farbe, von splitterigem Bruch und sehr fein im Korn, doch treten aus der dichten Grundmasse kleine Kryställchen von Augit und triklinem Feldspath, Olivin und Magneteisen deutlich hervor. Das Gestein, dessen spec. Gew. in Stücken zu 3,043 bei 18° fest-

gestellt wurde, ist in senkrechten Säulen abgesondert, welche horizontal gegliedert erscheinen, wozu in den oberen Lagen noch kugelschalige Bildungen treten. Diese verschiedenartigen Absonderungen begünstigten offenbar die Bildung der reichlich vorhandenen Verwitterungs- und Auslaugungs-Producte. In Drusenräumen wird Kalkspath, Arragonit und Bitterspath, Mesotyp, Harmotom und Glimmer angetroffen, die Absonderungsklüfte sind reichlich mit Bolarten und mehliger, zeolithischer Substanz erfüllt, insbesondere tritt schön rosafarbener Bol, seltener Halbopal auf.

Ausserdem werden aber in grösseren oder kleineren Partien im Basalt selbst verschiedene amorphe Silicate von gelber, grüner bis schwarzer Farbe bemerkt, welche, wie Herr Hornstein in seiner bemerkenswerthen Abhandlung über die Basaltgesteine des unteren Mainthales *) anführt, zum Theil sehr weich und dem Kerolith und Neolith ähnlich, zum Theil aber härter und glasartig und an Tachylyt erinnernd sich darstellen. Erstere sind augenscheinlich in der Zersetzung bereits ziemlich vorangeschrittene Körper von nicht constanter Zusammensetzung, von letzteren verdanke ich einige charakteristische Handstücke der Güte des Herrn Dr. Finger dahier und habe sie bei näherer Untersuchung als gänzlich verschieden von Tachylyt erkannt. Aechten Tachylyt habe ich von Rossdorf überhaupt nicht gesehen.

Das soeben genannte Fossil, für welches ich die Bezeichnung „Hydrotachylyt" in Anwendung zu bringen mir erlaube, ist von Tachylyt und letzterem sehr nahe stehendem Hyalomelan in der chemischen Mischung, in Härte, spec. Gew., Farbe, Glanz u. s. w. sehr verschieden. Es findet sich nesterförmig, zuweilen kugelig im Basalt und erscheint an den Verwachsungsstellen gewöhnlich rissig. Die Farbe ist bouteillengrün bis schwarz, auch wohl bräunlich, wenn nicht mehr ganz frisch, der Glanz fettartig, auf Absonderungsflächen wird schwacher Glasglanz bemerkt, der Bruch ist muschlig. Das Mineral ist ziemlich spröde. Seine Härte beträgt 3,5, das spec. Gew. nur 2,130 im Mittel von drei Bestimmungen. Es

*) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. 1867, 19, 2, 297 ff.

schmilzt unter schwachem Aufblähen leicht zu einem hellen, blassgrünen Email, welches, mit Kobaltsolution geglüht, schmutzig blau wird. In der Borax- und Phosphorsalzperle löst es sich leicht und giebt die Reaction des Eisens. Das Pulver ist hellgrün und wird von concentrirter Salzsäure unter Abscheidung pulvriger Kieselerde leicht zerlegt.

Die Zusammensetzung des Hydrotachylyts ist in zwei vollständigen und nach verschiedenen Richtungen controlirten Analysen, die eine von Herrn Senfter, die andere von mir wie folgt festgestellt worden.

Hydrotachylyt.

	Petersen	Senfter	Im Mittel	Sauerstoff
Kieselsäure . .	47,02	48,01	47,52	25,10
Titansäure . . .	1,21	1,05	1,13	0,44
Thonerde . . .	18,94	15,75	17,35	8,08
Eisenoxyd . . .	3,56	5,15	4,36	1,30
Eisenoxydul . .	3,16	2,94	3,05	0,68
Manganoxydul .	0,23	0,32	0,26	0,05
Kalk	1,80	1,89	1,85	0,56
Magnesia . . .	3,88	4,25	4,07	1,63
Kali	4,06	5,20	4,63	0,79
Natron	2,49	2,27	2,38	0,61
Wasser	13,39	12,42	12,90	11,47
	99,74	99,25	99,50	

Das Material zu beiden Analysen war verschiedenen Stücken entnommen. Ein wesentlicher Unterschied in der Zusammensetzung hat sich dabei nicht ergeben. Es darf daher dieses amorphe Silicat als ziemlich constant zusammengesetzt angesehen werden. Seine Mischung lässt sich bei einem Sauerstoffverhältniss von

$\ddot{Si}(\ddot{Ti})$	$\dddot{R}$	$\dot{R}$	$\dot{H}$
25,54	9,38	4,32	11,47

gut auf folgende Formel beziehen:

$$2\dddot{R}\ddot{Si}_3 + 3\dot{R}\ddot{Si} + 8\dot{H},$$

also ein gewässertes Bisilicat.

Tachylyt, wovon die sehr ähnlichen als Hyalomelan und Sideromelan bezeichneten Körper augenscheinlich nur Varietäten, aus verschiedener Grundmasse auch ein wenig abweichend, ausgefallene glasige Ausscheidungen sind, wird

wegen seines geringen, wohl nur zufälligen Wassergehalts zu den wasserfreien Silicaten gerechnet. Er ist obsidianartig, härter und schwerer als Hydrotachylyt. Einige Analysen derselben lasse ich folgen.

Tachylyt.

	1) Tachylyt vom Säsebütl bei Dransfeld, Hannover. Nach Schnedermann	2) Hyalomelan von Babenhausen im Vogelsberg. Nach Gmelin	3) Sideromelan aus dem isländischen Palagonittoff. Nach S. v. Waltershausen
Spec. Gew.	2,565	2,715	2,531
Härte	6,5	6,5	6,0
Kieselsäure	55,74	50,22	48,76
Titansäure	—	1,41	—
Thonerde	12,40	17,84	14,93
Eisenoxyd	13,06 (Eisenoxyd + Eisenoxydul)	—	20,14
Eisenoxydul		10,26	—
Manganoxydul	0,19	0,40	—
Kalk	7,28	8,25	9,51
Magnesia	5,92	3,37	2,92
Kali	0,60	3,86	1,10
Natron	3,88	5,18	2,48
Wasser	2,73	0,50	0,35
	101,80	101,29	100,19

Tachylyt nnd Hydrotachylyt kommen unter ähnlichen Verhältnissen vor, sind aber ungeachtet gewisser äusserer Aehnlichkeit nach Vorstehendem leicht von einander zu unterscheiden.

Der Hydrotachylyt von Rossdorf führt kugelige Einschlüsse von weissem, eisenhaltigen Kalk- und Magnesiacarbonat, sowie von etwas zeolithischer Materie, dazwischen wurde einmal Magnetkies wahrgenommen.

Auffallend ist der grosse Reichthum an Kali, in Folge dessen und weil bis jetzt meines Wissens keine Analyse eines ächten Basalts der unteren Maingegend ausgeführt worden, ich die Untersuchung des basaltischen Muttergesteins selbst vorzunehmen mich entschloss. Mehrere bemerkenswerthe Thatsachen haben sich hierbei ergeben.

Die mittlere Zusammensetzung des Rossdorfer Basalts, aus zahlreichen, in Gemeinschaft mit Herrn R. Senfter ausgeführten Bestimmungen abgeleitet, ist die folgende.

Basalt von Rossdorf.

Spec. Gew. 3,043.

Kohlensäure	0,17
Phosphorsäure	1,32
Kieselsäure	40,53
Titansäure	1,80
Thonerde	14,89
Eisenoxyd	1,02
Eisenoxydul	11,07
Manganoxydul	0,16
Kalk	14,62
Magnesia	8,02
Kali	1,95
Katron	2,87
Wasser	1,44
Chromoxyd, Fluor, Chlor, Schwefel	Spuren
Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Baryt	Geringe Spuren
	99,86

Das spec. Gew. der Basalte liegt gewöhnlich der Zahl 3 nicht fern, das der Dolerite ist durchschnittlich niedriger, 2,8 bis 2,9. Nach 9 einander nahe liegenden Bestimmungen von Hornstein beträgt das spec. Gew. der Mainthalanamesite im Mittel 2,923. Im spec. Gew. wie im höheren Kieselsäuregehalt (50—54 p.C.) schliesst sich also der Anamesit dem im Wesentlichen gleich constituirten Dolerit an, ist überhaupt wohl nur eine dichte Varietät des Dolerits. Der typische Basalt von Rossdorf weicht in seiner chemischen Mischung von den Anamesiten der Nachbarschaft wesentlich ab.

Es darf wohl für nicht ganz unwichtig erachtet werden, so viel als möglich die Temperaturen zu bestimmen, bei denen Mineralien und Felsarten ihren Aggregatszustand verändern oder sich zu zersetzen beginnen. Dergleichen Beobachtungen können für die Geologie nur nutzbringend sein. Ich habe an dem feinen Pulver des Rossdorfer Basaltes ermittelt, bei welchem Temperaturgrade die hellgrüne Farbe in

eine schwachgelbliche übergeht, den Punkt also, wo im Oxydulsilicat Eisenoxydbildung anfängt. Dieses trat bei 210° C. ein. Die Wasserbestimmung ist bei Silicaten von Eisenoxydul, Manganoxydul natürlich direct am genauesten. Wird das Wasser dennoch aus dem Glühverlust ermittelt, so muss, von etwaigem Fluorsilicium ganz abgesehen, wegen des aufgenommenen Sauerstoffs jedenfalls eine entsprechende Correctur angebracht werden.

Das hellgrüne Pulver des Basalts wird von Salzsäure unter Abscheidung flockiger Kieselsäure stark angegriffen. Ich liess ziemlich concentrirte Salzsäure einen Tag lang im Wasserbade einwirken, sonderte das Gelöste ab, extrahirte die abgeschiedene Kieselsäure mit Kali und untersuchte den ungelösten Rückstand für sich, welcher, abgesehen von oben aufliegender, von dem Alkali nicht aufgenommener Titansäure durch die Analyse und unter der Lupe als nichts anderes wie thonerdehaltiger Augit (27,40 p.C.) erkannt wurde.

Die Analyse ergab:

		In 100:
Kieselsäure	12,55	45,80
Thonerde	2,33	8,50
Eisenoxydul	2,31	8,43
Manganoxydul	Spur	Spur
Kalk	6,81	24,85
Magnesia	3,40	12,42
	27,40	100,00

Von den anderen Bestandtheilen des Basalts sind unter dem Mikroskop Chrysolith (eisenreich), ein trikliner Feldspath und Magneteisen zu erkennen. Herr Professor Sandberger hatte die Freundlichkeit, mir über den mikroskopischen Schliff des Gesteins Folgendes mitzutheilen:

„Die wiederholte (dritte) Betrachtung des Schliffes von Rossdorf ergiebt deutlich erkennbar: Augit, Chrysolith, einen triklinen Feldspath und Magneteisen; hexagonale Schnitte kann ich nirgends finden, wohl aber fast farblose, sechsseitige, rhombische (Chrysolith). Der Rückstand von der Behandlung mit Salzsäure ist auch nach meiner Auffassung lediglich Augit, ich kann nichts weiter sehen, hier und da sogar ein prächtig ausgebildetes, wohlerhaltenes Kryställchen."

Ob ausser sichtbarem, triklinen Feldspath, wahrscheinlich Labradorit, noch ein anderes Feldspath-Mineral in der dichten Masse vorhanden, ist schwer zu entscheiden. Im Labradorit kommt Kali bis zu mehreren Procenten vor. Sollte ferner etwas zeolithische Substanz beigemengt sein, so ist deren Menge schon des geringen Wassergehalts wegen gewiss unbeträchtlich.

Sehr bemerkenswerth ist der hohe Gehalt an Phosphorsäure. Sie kann dem Gestein durch Salpetersäure leicht entzogen werden. Ich benutze zum Ausziehen der Phosphorsäure, resp. des phosphorsauren Kalks aus Gesteinen gewöhnlich eine Mischung von 1 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 3 Th. Wasser. Man kann das Gesteinpulver geglüht oder ungeglüht damit im Wasserbade behandeln, Kieselsäure wird bei der ziemlich starken Verdünnung der Salpetersäure gar nicht oder nur wenig aufgelöst. Das Verhalten gegen Säure, sowie die deutliche Reaction auf Fluor und Chlor sind mir Beweis genug für die Anwesenheit des Apatits, welcher in diesem Basalt wohl zu fein vertheilt ist, um trotz seiner beträchtlichen Menge bei der mikroskopischen Betrachtung sichtbar zu werden. In zahlreichen aphanitischen, basaltischen, doleritischen und trachytischen Felsarten erscheint aber Apatit unter dem Mikroskop in kleinen, oftmals in Vertiefungen der Augitkrystalle liegenden Nadeln.

Ich habe mich nicht damit begnügt, im Rossdorfer Basalt Phosphorsäure in erheblicher Quantität nachgewiesen zu haben. Ich prüfte eine ganze Reihe von basaltischen und doleritischen Gesteinen und fand sie überall. So ergab insbesondere

Dolerit vom Meissner 1,21 p.C. = 2,96 p.C. Apatit,

Anamesit von Steinheim bei Hanau 0,44 p.C. = 1,06 p.C. Apatit.

Auch hier deutliche Fluor- und Chlorreaction. Ferner beobachtete Sandberger *) an einem Schliffe desselben Meissner Dolerits, in dem ich die Phosphorsäure bestimmte, sehr deutliche Apatitdurchschnitte in grosser Menge.

*) Briefliche Mittheilung.

Die Herren Prölss und Hornstein thun in ihren Arbeiten über die Mainthalanamesite der Phosphorsäure keine Erwähnung. So weit meine Erfahrung reicht, ist dieselbe, resp. Apatit, in den jüngeren plutonischen und vulkanischen Gesteinen sehr regelmässig vertreten und auch in den älteren krystallinischen Gesteinen häufiger, als man gewöhnlich glaubt, vorhanden.

Die Constatirung von Chrom, Nickel und Kobalt war mir namentlich interessant. Als nach Abscheidung der Kieselerde in einer besonderen Probe mit Kali gefällt und der erhaltene Niederschlag mit Kali und übermangansaurem Kali behandelt worden, entstand in der filtrirten, schwach essigsauer gemachten, farblosen Lösung mit essigsaurem Blei ein sichtbarer Niederschlag von gelbem, chromsauren Blei, welches intensive Chromreaction vor dem Löthrohr lieferte. Kobalthaltiges Nickel war zwar nur eine geringe Spur vorhanden, aber doch in der Boraxperle erkennbar. Ich glaube, dass Chrom, Kobalt und Nickel gewöhnlich nachzuweisen sind, wenn Olivin vorliegt. In dem Picotit eines Olivingesteins von Dun Mountain auf Neuseeland habe ich kürzlich ebenfalls Kobalt und Nickel deutlich erkannt.

Um Eisenoxydul neben Eisenoxyd in von Salzsäure gar nicht oder nur theilweise zerlegbaren Silicaten zu bestimmen, bediene ich mich folgenden sehr einfachen Verfahrens. Das feine Mineralpulver wird in einem Kolben von eisenfreiem Glase mit concentrirter Schwefelsäure und starker, wässeriger Flusssäure behandelt. Ich werfe einige Stückchen reinen Marmor hinzu, um den Kolben mit kohlensaurem Gase zu erfüllen. Das Silicat ist in kürzester Zeit zerlegt. Ich verdünne mit kaltem Wasser und titrire das Eisenoxydul durch Chamäleon.

Es werden auf diese Weise übereinstimmende Resultate erhalten, genauere als bei Behandlung mit Schwefelsäure, Salzsäure und Flusssäure im Platintiegel nach v. Fellenberg, und weit bequemer operirt, wie bei Erhitzen mit diesen Säuren im zugeschmolzenen Glasrohr nach A. Mitscherlich.

Schwefel fand ich nur in Spuren, übrigens, wie oben

bemerkt, inmitten des Hydrotachylyts ein wenig Magnetkies. Sehr schwach war auch die Reaction auf Baryt.

Es wurde vorhin angeführt, dass das Basaltpulver beim Behandeln mit Salzsäure 27,40 p.C. Augit ungelöst hinterliess. Augit ist in Salzsäure so gut wie unlöslich. Wird nun ferner die Titansäure, welche keinem der Hauptbestandtheile*) angehören dürfte, wenigstens im Labradorit, Augit und Chrysolith nicht enthalten zu sein pflegt, nebst dem Eisenoxyd und einer entsprechenden Menge Eisenoxydul auf Titanmagneteisen, der Rest Eisenoxydul und die Magnesia auf Olivin, die Phosphorsäure auf Apatit, die Kohlensäure auf Kalkcarbonat, endlich die erübrigende Kieselsäure, Thonerde und Kalk, sowie die Alkalien und das Wasser auf Feldspathsubstanz (einschliesslich etwaigem Zeolith) berechnet, so ergeben sich nachstehende Annäherungs-Werthe für die Mischung des Rossdorfer Basalts:

Feldspath	46,36
Augit	27,40
Olivin	17,60
Titanmagneteisen	4,86
Apatit	3,23
Kohlensaurer Kalk	0,40
	100,00

Die 46,36 Feldspath sind dabei angenommen mit:

		Procentisch
Kieselsäure	21,65	46,70
Thonerde	12,56	27,09
Kalk	5,89	12,72
Kali	1,95	4,20
Natron	2,87	6,19
Wasser	1,44	3,10
	46,36	100,00

und die 17,60 Olivin mit:

Kieselsäure	6,26	35,57
Eisenoxydul	6,72	38,18
Magnesia	4,62	26,25
	17,60	100,00

was allerdings ein sehr eisenreicher Olivin sein würde.

Bei dieser Aufstellung musste von einem etwaigen klei-

*) In mehreren Phonolithen wurde übrigens Titanit beobachtet.

nen Gehalte des Feldspaths an Eisenoxydul und Magnesia abgesehen werden. Die geringe Menge Manganoxydul entfällt zum Theil auf Augit, zum Theil auf Magneteisen oder Olivin, letzterem gehören wohl auch die Spuren von Chrom, Kobalt und Nickel an.

Betrachtet man den Rossdorfer Basalt unter dem Mikroskop, so kann man mit einer zersetzten Rinde umgebene Chrysolithe beobachten, bei deren fortschreitender Zersetzung das Gestein stellenweise röthlichgelb punktirt erscheint. Der Hydrotachylyt verdankt seine Bestandtheile daher vorzugsweise dem Feldspath und Olivin, wobei von Kalk, als am leichtesten durch kohlensaures Wasser fortführbar, nur wenig übrig geblieben ist, dagegen Kali auffallend angereichert erscheint, ein erneuter Beweis, dass Kali bei Gegenwart von Kieselsäure und Thonerde fest gebunden wird.

XII.

Ueber die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen.

Von

Max Schaffner.

(A. d. Abhandl. d. phys. med. Gesellsch. zu Würzburg.)

(Hierzu Tafel I.)

Die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen wurde zuerst mit praktischem Erfolge auf der Sodafabrik zu Aussig a. d. Elbe durchgeführt. — Das Verfahren, das hier in Anwendung ist, zerfällt in folgende Arbeiten:

a) Die Darstellung der schwefelhaltigen Laugen;

b) die Zersetzung der erhaltenen Laugen;

d) die Darstellung des chemisch reinen Schwefels.

a) Zur *Darstellung der schwefelhaltigen Laugen* werden die Sodarückstände einem Oxydationsprocesse an der Luft unterworfen, indem man dieselbe in grosse Haufen aufstürzt. — Der Haufen erwärmt sich nach einiger Zeit und es beginnt die Bildung von Polysulfureten und bei weiterer Oxydation

die Bildung von unterschwefligsauren Salzen. Die Praxis lehrt sehr bald durch Beurtheilung der Farbe, wie lange man den Haufen liegen lassen muss. Nach einigen Wochen hat nämlich der Haufen im Innern eine gelbgrüne Farbe und er ist zum Auslaugen reif. Er wird aufgehackt, die grösseren Stücke zerschlagen, bleibt noch etwa 24 Stunden an der Luft liegen, wo dann die gewünschte Oxydation vollständig wird. — Das Auslaugen geschieht mit kaltem Wasser in gemauerten oder eisernen Bassins und zwar so wie beim Auslaugen der rohen Soda, dass etwa 3 solcher Bassins durch Röhren mit einander verbunden sind und die Lauge aus einem Bassin in das andere fliesst, wodurch sich die Lauge immer mehr anreichert, so dass man es am Schlusse nur mit concentrirten Laugen zu thun hat. — Nach diesem Auslaugeprocess werden die Sodarückstände noch einmal oxydirt, indem man sie in 3 Fuss tiefe und ebenso breite Gruben bringt, die neben den Auslaugekasten liegen. Diese Oxydation in Gruben, wobei die durch den Zersetzungsprocess frei werdende Wärme mehr zusammengehalten wird, als in freien Haufen, geht rascher vor sich als die erste Oxydation. Durch den früheren Auslaugeprocess ist die Masse nun poröser als bei der ersten Oxydation und somit hat auch die Luft mehr Zutritt und es bilden sich darum neben Polysulfureten auch mehr unterschwefligsaure Salze.

Statt nach dem ersten Auslaugen die Sodarückstände aus dem Auslaugegefäss zur zweiten Oxydation in eine Grube zu bringen, kann man sie auch im Auslaugegefäss liegen lassen und die zweite Oxydation künstlich beschleunigen, dass man mit einem Ventilator die Gase aus einem Kamin, in welches Feuerungsanlagen einmünden, unter den doppelten Boden des Auslaugegefässes führt. Man erspart hierdurch an Arbeitslöhnen, indem das einmalige Aus- und Einfahren aus dem Auslaugebassin in die Gräben umgangen wird. Zugleich ist diese Art der Oxydation eine sehr energische, indem in 8 bis 10 Stunden der Process vollendet und die Masse abermals zum Auslaugen reif ist. Je nach Beschaffenheit der Sodarückstände kann man diese Oxydation 3—4mal wiederholen. Die Kamingase, die im Wesentlichen aus Wasserdampf, über-

schüssiger warmer Luft und Kohlensäure bestehen, haben alle Eigenschaften, um auf das Schwefelcalcium in der Art zersetzend einzuwirken, dass Polysulfuret und unterschwefligsaures Salz entsteht. Die Gase dürfen jedoch nicht zu warm zur Anwendung gelangen.

Die Laugen, die man von der ersten Oxydation erhält, bestehen hauptsächlich aus Polysulfuret neben unterschwefligsauren Salzen; bei den Laugen von der zweiten Oxydation ist das unterschwefligsaure Salz vorherrschend und die Laugen der dritten Oxydation enthalten noch mehr unterschwefligsaures Salz. — Sämmtliche Laugen vereinigen sich in einem gemeinsamen Reservoir. — Das Product dieser ganzen Manipulation ist also eine Lauge von einem bestimmten Gehalt an Polysulfureten des Calciums neben einem gewissen Gehalt an unterschwefligsauren Salzen.

Um sich die Oxydation der Sodarückstände zu erklären, muss man bedenken, dass diese Oxydation nicht nach einer einzigen Reaction stattfindet, es kommen mannigfache Reactionen zur Geltung, je nach der mechanischen Beschaffenheit derselben, ob dieselben dicht oder locker, ob die Luft mehr oder weniger Zutritt hat, ob die Rückstände mehr feucht oder trocken, ob der zu oxydirende Haufen gross oder klein, ob die äussere Atmosphäre kalt oder mehr warm oder endlich ob die künstliche Oxydation durch Einblasen von Gasen rascher oder langsamer ausgeführt wird. — Wirkt die Luft allein und geschieht die Oxydation in grossen Haufen und ganz allmählich, so kann man sich folgende Processe vorstellen:

$2CaS + O$ giebt $CaO + CaS_2$, wirkt die Luft noch weiter ein, so erhält man aus $CaS_2 + 3O = CaO,S_2O_2$, bei noch längerer Einwirkung wird aus $CaO,S_2O_2 = CaO,SO_2 + S$ und bei fortgesetztem Oxydiren aus $CaO,SO_2 + O = CaO,SO_3$.

Wird also zu lange oxydirt, so erhält man schliesslich Gyps, aber auch die Bildung von CaO,SO_2 ist schon Verlust, da der CaO,SO_2 so gut wie unlöslich ist.

Der ausgeschiedene Schwefel der bei der Zersetzung des CaO,S_2O_2 entsteht, wird grösstentheils beim Auslaugen wieder gelöst, wenn die Laugen hinlänglich concentrirt und genügende Mengen von mehrfach Schwefelcalcium enthalten.

Geschieht die Oxydation mit Kamingasen, so finden noch andere Reactionen statt, es nimmt die Kohlensäure an der Zersetzung Antheil und es sind dann nachstehende Reactionen denkbar.

$CaS + CO_2 + O$ giebt $CaO,CO_2 + S$, diese Reaction findet namentlich dann statt, wenn es an Feuchtigkeit fehlt. — Die normale Reaction ist:

$CaS + CO_2 + HO$ giebt $CaO,CO_2 + HS$, das Schwefelwasserstoffgas wirkt dann weiter, nämlich $CaS + HS$ giebt CaS,HS oder fasst man diese Reactionen zusammen:

$2(CaS + CaO) + HO + 3CO_2$ giebt $3CaO,CO_2 + CaS,HS$. Wirken die Kamingase weiter ein, so verursacht der darin enthaltene Sauerstoff folgende Reaction: $CaS,HS + 4O$ giebt $CaO,S_2O_2 + HO$, bei noch längerer Einwirkung entsteht, wie schon oben angeführt, schwefligsaurer Kalk und schliesslich Gyps. — Es können aber auch noch andere Reactionen auftreten, so kann z. B. unterschwefligsaurer Kalk direct entstehen:

$2CaS + 4O + CO_2 = CaO,S_2O_2 + CaO,CO_2$. Es kann ferner unterschwefligsaurer Kalk entstehen: $CaS_5 + 3O$ giebt $CaO,S_2O_2 + 3S$; es wird also Schwefel ausgeschieden, wie dies schon bei einigen oben angeführten Processen der Fall war, auch dieser Schwefel kann beim nachherigen Auslaugen zur weiteren Bildung von CaO,S_2O_2 beitragen, nämlich $CaO,SO_2 + S$ giebt CaO,S_2O_2, obwohl diese Reaction hier nur träge von statten geht.

Auch der HS, der bei oben angeführten Processen auftritt, kann Ursache sein, dass Schwefel in freiem Zustand vorkommt, indem sich der HS in der porösen Haufenmasse mit Luft zersetzt. $HS + O$ giebt $S + HO$. — Aller dieser freie Schwefel, der in den verschiedenen Fällen auftritt, dient zur Bildung von Polysulfureten und wird beim Auslaugen gelöst, kann aber auch, jedenfalls aber in geringerem Grade, zur Bildung von unterschwefligsauren Salzen dienen.

b) Die *Zersetzung der Laugen* mit Salzsäure geschieht in geschlossenen Apparaten aus Gusseisen oder Stein. — Die Zersetzung ist darauf basirt, dass unterschwefligsaures Salz durch Salzsäure schweflige Säure entwickelt unter Ausschei-

dung von Schwefel. ($CaO,S_2O_2 + HCl$ giebt $CaCl + SO_2 + S + HO$.) Ferner, dass schweflige Säure das Polysulfuret unter Ausscheidung von Schwefel in unterschwefligsauren Kalk verwandelt ($2CaS_x + 3SO_2 = 2CaO,S_2O_2 + S_x$). Der Gang der Zersetzung ist nun folgender und lässt sich der Zersetzungs- oder Ausfällapparat durch die in Fig. 1 abgebildeten beiden Kolben versinnlichen.

Angenommen, die beiden Kolben *A* und *B* seien mit der zu zersetzenden Lauge gefüllt. Man schliesst das Röhrchen *a* mit einem Stopfen und giesst nun durch das Trichterrohr *T* Salzsäure ein. — Wenn man mit dieser Manipulation *beginnt*, so wird sich sofort Schwefelwasserstoff entwickeln, denn aus einer Lauge, die aus Polysulfureten und unterschwefligsauren Salzen besteht, wird beim Zufügen von Salzsäure *zuerst* das Polysulfuret unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Das Schwefelwasserstoffgas entweicht durch das Rohr *c*, streicht durch die Lauge in *B* und gelangt durch *b* ins Freie. Ist das Polysulfuret zersetzt und man fügt weiter Salzsäure zu, so wird das unterschwefligsaure Salz zersetzt. Es entwickelt sich schweflige Säure, die ebenfalls durch *c* in die Lauge von *B* gelangt, hier zersetzt sie das Polysulfuret und verwandelt es in unterschwefligsaures Salz. Der Kolben *A* wird *nach vollständiger* Zersetzung erwärmt, um die von der Flüssigkeit absorbirte schweflige Säure überzutreiben. Hierauf entleert man den Kolben *A*, sammelt den ausgeschiedenen Schwefel, und füllt ihn mit einer neuen Quantität Lauge. Man schliesst nun das Röhrchen *b*, öffnet Rohr *a* und lässt durch das Trichterrohr *T* Salzsäure einfliessen. Es entwickelt sich nun kein Schwefelwasserstoffgas mehr, da durch die schweflige Säure der vorhergehenden Zersetzung das Polysulfuret in unterschwefligsaures Salz übergeführt wurde, es beginnt somit sofort die Entwickelung von schwefliger Säure und diese gelangt durch das Rohr *d* in die Lauge des Kolbens *A* und führt hier wieder die Polysulfurete in unterschwefligsaure Salze über. Nach vollendeter Zersetzung erwärmt man den Kolben *B*, um die von der Flüssigkeit absorbirte schweflige Säure überzutreiben, man entleert den Inhalt, sammelt den ausgeschiedenen

Schwefel und füllt den Kolben *B* mit neuer Lauge. — Es wird *a* geschlossen, *b* geöffnet und der Inhalt des Kolben *A* mit Salzsäure zersetzt, es kann sich auch hier nur mehr schweflige Säure entwickeln, die beim Uebertritt den Inhalt des Kolbens *B* zersetzt und so geht es fort und fort. — Es tritt also kein Schwefelwasserstoffgas mehr auf, da beim Zufügen der Salzsäure die Polysulfurete stets durch die schweflige Säure der vorhergehenden Zersetzung schon zerstört sind. Die schweflige Säure wird also auf diese Weise immer aus einem Gefäss in das andere getrieben, und ist die Lauge richtig zusammengesetzt, so wird beim regelmässigen Betriebe gar kein Gas frei, resp. gelangt kein Gas in das Freie.

Durch Titrirung wird die Schwefellauge auf ihren Gehalt an Polysulfuret und unterschwefligsaures Salz geprüft und darnach der Sodarückstand schwächer oder stärker oxydirt. — In Praxis ist der Ausfällapparat aus Gusseisen oder Stein, Fig. 2 zeigt den Ausfällapparat von Gusseisen, wie er in den meisten Fabriken eingeführt ist. *A* und *B* sind die beiden Gefässe, die bei dem oben beschriebenen Glasapparat die beiden Kolben vorstellen; ebenso sind die übrigen Theile, die gleichen Zweck wie beim Glasapparat haben, mit gleichen Buchstaben bezeichnet. *C* ist die Laugenleitung, durch einen daran befindlichen Gummischlauch wird die Lauge bald durch *q* in das Gefäss *A* geleitet, bald durch *q'* in das Gefäss *B*.

T und *T'* sind Thonröhren und entsprechen den Trichterröhren beim Glasapparat zum Eingiessen der Salzsäure. Die Röhren *c* und *d* correspondiren ebenfalls mit dem Glasapparat, *c* sitzt auf dem Deckel von *A*, während sein langer Schenkel in die Flüssigkeit von *B* einmündet, bei *d* ist dies der umgekehrte Fall, der kurze Schenkel sitzt auf dem Deckel von *B*, während der lange Schenkel in die Flüssigkeit von *A* eintaucht. Der Hahn *a* wird geschlossen, wenn die Gase durch *c* in die Flüssigkeit von *B* treten sollen, Hahn *b* wird geschlossen und *a* geöffnet, wenn die Gase durch *d* in die Flüssigkeit von *A* treten sollen. — Durch das Rohr *B* entweicht das etwa überschüssige Gas. — Nach *erfolgter* Zersetzung mit Salzsäure lässt man durch das Ventil *V* oder *V'* Dampf einströmen, um die letzte von der Flüssigkeit absorbirte schweflige



Säure überzutreiben. — Ist der Process beendigt, so fliesst der Schwefel mit der Chlorcalciumlauge durch die Oeffnung *O* oder *O'* aus. Zuerst öffnet man den Holzstöpsel *p* und lässt den grösseren Theil der Chlorcalciumlauge abfliessen. — Um zu erfahren, ob alle schweflige Säure übergetrieben ist, öffnet man den Holzhahn *h* oder *h'* und überzeugt sich durch den Geruch, ob noch schweflige Säure entweicht. Die Hähne *f* und *f'* sind vorhanden, um sich von der gehörigen Füllung des Apparats mit Lauge und von dem Gang der Zersetzung überzeugen zu können. — Der Gang der Arbeit ist ganz derselbe wie beim Glasapparat. — Zum Zweck der Reinigung sind alle Röhren mit Deckel versehen.

Der so erhaltene Schwefel ist feinkörnig, enthält etwas Gyps, hauptsächlich vom Schwefelsäuregehalt der Salzsäure herrührend, er fliesst sammt der Chlorcalciumlauge in eine Rinne *g* und von hier in ein Bassin mit doppeltem Boden; die Lauge fliesst hier ab und der Schwefel bleibt zurück, er wird mit Wasser abgewaschen und gelangt dann zum Schmelz- oder Reinigungsprocess. —

Der ausgefällte Schwefel filtrirt sich sehr gut, da er einen festen feinkörnigen Aggregatszustand angenommen hat. — Aus unterschwefligsaurem Salz scheidet sich der Schwefel mit Salzsäure in flüssiger Form ab, aus Polysulfureten, beim Einleiten von SO_2, scheidet sich der Schwefel in feinzertheiltem Zustande ab. Beide Schwefelmodificationen vereinigen sich zu einem dichten feinkörnigen Schwefel, der sich sehr leicht filtriren lässt und sich mit grosser Geschwindigkeit zu Boden setzt. —

c) Die *Darstellung des reinen Schwefels* geschieht durch folgenden einfachen Process, der direct chemisch reinen Schwefel liefert, welcher als raffinirter Schwefel in den Handel gebracht werden kann. — Der Schwefel von dem Ausfällapparat wird mit so viel Wasser in einen gusseisernen geschlossenen Kessel gebracht, dass die Masse eine breiartige Consistenz hat; man lässt sodann Dampf einströmen, der einen Ueberdruck von $1^3/_4$ Atmosphären hat und rührt dabei um. Es schmilzt auf diese Weise der Schwefel *unter Wasser*, die an dem Schwefel adhärirende Chlorcalciumlauge wird

vom Wasser aufgenommen und der Gyps ist als feines Krystallpulver im Wasser suspendirt. — Der unter Wasser geschmolzene Schwefel sammelt sich im tiefsten Theil des Kessels an und kann nun abgelassen und in die gewünschten Formen gegossen werden. Ist aller Schwefel abgeflossen, so fliesst sodann das gypshaltige Wasser ab, da Schwefel und Wasser sich scharf nach dem spec. Gew. scheiden.

Gleichzeitig mit dem Schwefel giebt man eine kleine Quantität Kalkmilch in den Schmelzkessel, um etwa noch vorhandene freie Säure unschädlich zu machen. Aus dem überschüssigen Kalk bildet sich beim Schmelzen Schwefelcalcium und wenn der zum Schmelzen gelangende Schwefel arsenhaltig ist, so löst sich das Schwefelarsen im Schwefelcalcium auf, und somit wird das Schwefelarsen in das über dem geschmolzenen Schwefel stehende Wasser geführt. — Die Vortheile des Schmelzens unter Wasser sind daher einleuchtend: Man hat nicht nöthig, den gefällten Schwefel sorgfältig auszuwaschen und zu trocknen, die Destillation wird erspart und durch denselben Process wird der Schwefel vom Arsenik befreit. Endlich hat die Art des Schmelzens unter Dampfdruck auch noch den Vortheil, dass der Schwefel nur so weit erhitzt wird, dass er sich gerade im dünnflüssigsten Zustande befindet und nicht überhitzt werden kann, was beim nachherigen Giessen in Formen sehr erwünscht ist.

Um den Schmelzkessel etwas zu versinnlichen, wie derselbe in Praxis ausgeführt ist, mag Skizze (Fig. 3 und 4) dienen, woran wenigstens die wesentlichen Theile ersichtlich sind.

Ein gusseiserner Cylinder *B* liegt in einem schmiedeeisernen Cylinder *A*, die Stirnseiten sind mit einander verschraubt. Der Apparat liegt nach einer Seite geneigt, damit sich der geschmolzene Schwefel am tiefsten Theil ansammeln kann. In den innern Cylinder *B* kommt der Schwefel mit dem nöthigen Wasser und es befindet sich in diesem Cylinder eine Welle mit Armen zum Umrühren der Masse. Der Rührer wird durch Maschinenkraft mittelst des Zahnrades *R* bewegt. An beiden Enden der Rührerwelle befinden sich Stopfbüchsen. Bei *m* wird der Schwefel eingebracht, es ist dies ein Mann-

lochverschluss (wie bei Dampfkesseln). Der Dampf strömt aus einem besondern Dampfkessel bei *a* in den schmiedeeisernen Cylinder ein, umgiebt also den gusseisernen Cylinder *B*, strömt bei *o* in den innern Cylinder und nach beendigter Schmelzung lässt man den Dampf durch *d* und das Ventil *v* entweichen. Der geschmolzene Schwefel wird durch eine besondere Ablassvorrichtung (die hier nicht gezeichnet) bei *z* abgelassen. *S* ist ein Sicherheitsventil.

Auf diese Weise gewinnt man etwa 60—65 p.C. des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefels in Form von chemisch reinem Schwefel. Auf einen Centner Schwefel werden 2—$2^1/_4$ Centner Salzsäure gebraucht. Bei rationeller Einrichtung betragen die Arbeitslöhne auf den Centner Schwefel etwa 12 Silbergroschen.

Bei denjenigen Fabriken, wo *die Salzsäure grossen Werth hat*, kann man auch die Rückstände der Chlorkalkfabrikation mit in Anwendung bringen und dadurch chemisch reinen Schwefel erhalten. — Die Rückstände der Chlorkalkfabrikation, die im Wesentlichen aus Manganchlorür mit viel freier Salzsäure neben Eisenchlorid bestehen, werden zu diesem Zweck wie folgt behandelt:

Zuerst werden die Chlorrückstände von ihrem Gehalte an Eisenchlorid befreit. Man lässt zu diesem Zwecke diese Rückstände in ein Gefäss fliessen und durch ein Trichterrohr Schwefellauge in kleinen Quantitäten einlaufen. Es entwickelt sich sofort Schwefelwasserstoffgas und dieses reducirt das Fe_2Cl_3 zu FeCl. Man rührt dabei um. $Fe_2Cl_3 + HS = 2FeCl + HCl + S$. — Ohne weitere Reaction erkennt man schon an der Farbe, wenn die Reduction vorüber ist. Der sich hier ausscheidende Schwefel ist von hässlicher Farbe; derselbe wird von Zeit zu Zeit gesammelt und in den Schwefelöfen verbrannt. Wenn die Chlorkalkrückstände auf diese Weise präparirt sind, so enthalten sie also kein Eisenchlorid. Im Ausfällapparat können nun dieselben wie Salzsäure verwendet werden. Bei Erklärung des Vorgangs im Ausfällapparat wurde gezeigt, dass die Polysulfurete immer durch die schweflige Säure der vorgehenden Zersetzung in unterschwefligsaure Salze übergeführt wurden. Wenn also

die Zersetzung mit Salzsäure erfolgt, so ist kein Schwefelcalcium mehr vorhanden. Statt Salzsäure wendet man nun die präparirten Chlorrückstände an und es wirken die in denselben vorhandenen freien Salze nun ebenso gut zersetzend auf die unterschwefligsauren Salze, als reine Salzsäure. Schwefelmangan und Schwefeleisen kann sich nicht bilden, da gewöhnlich kein Schwefelcalcium mehr vorhanden ist. — Sollte aber doch etwas Schwefelcalcium gegenwärtig sein, so setzt man etwas Salzsäure zu, bevor man die Chlorrückstände anwendet.

Man kann auf diese Weise $^3/_4$ der ganzen Salzsäure ersparen, die sonst nöthig wäre, und erhält doch einen reinen Schwefel. — Hätte man die Chlorkalkrückstände vor der eigentlichen Anwendung nicht auf obige Weise vorbereitet, so würde das Eisenchlorid schädlich wirken, es wirkt zersetzend auf die schweflige Säure ein und würde diese aus der Circulation bringen, es würde sich Schwefelsäure und aus dieser Gyps bilden, der den Schwefel verunreinigt und Verlust an Schwefel entstehen. Nämlich $Fe_2Cl_3 + SO_2 + HO$ giebt $2FeCl + SO_3 + HCl$.

Nach dem beschriebenen Verfahren wirkt aber das Eisenchlorid nicht schädlich, ein Theil seiner Salzsäure wird sogar nützlich gemacht und man kann auf diese Weise auch chemisch reinen Schwefel darstellen ohne Anwendung von Salzsäure oder doch nur mit sehr geringem Verbrauch von Salzsäure.

Wie oben angeführt, enthält der Schwefel aus den Ausfällapparaten, bevor er zum Reinigungsprocess gelangt, etwas Gyps. Dieser Gyps kommt von dem Schwefelsäuregehalt der angewendeten Salzsäure. Auf Grund dieses Gypsgehalts hat man von einer Seite die Behauptung aufgestellt, der unterschwefligsaure Kalk zerfalle mit Salzsäure nicht in $SO_2 + S$ ($CaO,S_2O_2 + HCl = CaCl + SO_2 + S + HO$), sondern es bilde sich Trithionsäure und diese werde durch Kochen (resp. der trithionsaure Kalk) in Gyps und Schwefel zerlegt. Dem ist aber nicht so; wendet man genügende Mengen von Salzsäure an, so zerfällt der unterschwefligsaure Kalk vollständig in SO_2, Schwefel, HO und CaCl. Gekocht wird natürlich bei

der Zersetzung nicht, erst wenn die Zersetzung *beendigt ist,* wird die SO_2, die von der Flüssigkeit absorbirt, durch Erwärmen mit Dampf vollständig ausgetrieben.

Dieses Verfahren der Schwefelwiedergewinnung aus Sodarückständen ist nun in fast allen bedeutenden Sodafabriken des Zollvereins eingeführt, ebenso hat man in England, Frankreich nnd Belgien mit der Einführung desselben begonnen.

Auf der Pariser Ausstellung hatten folgende Fabriken Schwefel ausgestellt, der nach *diesem Verfahren* dargestellt war:

Die chemische Fabrik Rhenania zu Stolberg (Preussen).
" " " Silesia zu Saarau (Prenssen).
" " " zu Schönebeck (Preussen).
" " " zn Aussig (Oesterreich).
" " " zu Hruschau (Oesterreich).
Der Verein chemischer Fabriken zu Mannheim (Baden).

Für die Sodafabriken ist dieser neue Process von grösster Wichtigkeit; die Aussiger Fahrik allein stellt jährlich 9000 Ctr. chemisch reinen Schwefel aus Sodarückständen dar und hat seit der Einführung des Processes schon für Fl. 250000 ö. W. Schwefel in den Handel gebracht. Zieht man nun die Production der übrigen Fabriken in Betracht, so wird man gewiss den bedeutenden Werth des Verfahrens nicht nnterschätzen. Aher auch andere Vortheile hietet das Verfahren den Sodafabriken, nämlich die Ueherproduction an Salzsäure der meisten Fabriken wird hierdurch beseitigt, indem die Salzsäure hier zu einer sehr gewinnbringenden Fabrikation verwendet wird. Dadurch wird es ferner möglich, sowohl heim Verkauf der Salzsäure als auch bei dem des Chlorkalks, höhere Preise zu erzielen, da man früher froh war, die überflüssige Salzsäure nur für wenig Groschen in Form von Chlorkalk zu verwerthen.

Dies sind die pecuniären Seiten der Wiedergewinnung des Schwefels, aher auch in Hinsicht auf Hygiene ist diese Erfindung ein grosser Fortschritt zu nennen. Früher bedeckte man die Sodarückstände, die sich in der Nähe der chemischen Fabriken in so grossen Massen anhäufen, mit Erde.

Allein diese Maassregel war sehr unvollständig; die Zersetzung der Sodarückstände ging nicht so schnell, aber doch allmählich von statten, und wurde so eine reichliche und continuirliche Quelle von Schwefelwasserstoffgas, wodurch die Umgebung der Sodafabriken fortwährend molestirt wurde. — Auf der Aussiger chemischen Fabrik wurden alte Sodarückstände zu Schwefel verarbeitet, die 9 Jahre mit Erde bedeckt und noch in voller Zersetzung begriffen waren. — Durch den Schwefelwiedergewinnungsproçess, der in seiner Ausführung geruchlos ist, wird der Schwefel aus den Rückständen entfernt und nach der Entschwefelung bestehen dieselben im Wesentlichen aus kohlensaurem Kalk und Gyps; beides Körper, die geruchlos und keiner weiteren freiwilligen Zersetzung mehr fähig sind. *Die Sodarückstände sind also für alle Zeiten ein- für allemal unschädlich gemacht.* Es ist mithin auch die Unschädlichmachuug der Sodarückstände *auf eine glückliche Weise gelöst.* — Diese Rückstände, die, wie schon oben angeführt, nur aus kohlensaurem Kalk und Gyps bestehen, können nun in vielen Fällen mit Erfolg zu landwirthschaftlichen Zwecken angewendet werden. — Wenn man nun bedenkt, welchen grossen Werth der jährlich wiedergewonnene Schwefel sämmtlicher Fabriken repräsentirt, die nach dem Verfahren arbeiten, welche Summen jährlich verloren gingen, ebenso dass der Landwirthschaft nun so grosse Massen Gyps und kohlensaurer Kalk zugeführt werden, so kann das Verfahren auch in national-ökonomischer Beziehung gewiss wichtig genannt werden.

Aussig a. d. Elbe, im December 1868.

Nachschrift d. Redact. d. Verhandl. d. phys. med. Gesellsch.

Obgleich ausser dem Schaffner'schen Verfahren der Schwefelregeneration aus den Sodarückständen noch zwei andere Methoden aufgetaucht sind, nämlich die von W. Hofmann *) in Dieuze bei Nancy und von L. Mond **) in

*) Vergl. A. Oppenheim's Beschreibung des W. Hofmann'schen Regenerationsverfahrens in Dieuze. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin, 1868, No. 19, p. 242—248.

**) L. Mond's Methode der Wiedergewinnung des Schwefels aus

Utrecht, so ist doch das Verfahren von Max Schaffner das einzige, welches *direct* chemisch reinen Schwefel giebt. Die übrigen Methoden geben ein sehr unreines Product. Für die Sodafabriken hat daher der nach W. Hofmann und L. Mond regenerirte Schwefel nur *den* Werth, welchen der im Schwefelkies enthaltene Schwefel der Fabrik gegenüber repräsentirt. Schaffner's Schwefel dagegen concurrirt mit dem raffinirten Stangenschwefel und kommt in der That als raffinirter Schwefel in den Handel, während der regenerirte Schwefel von Dieuze und von Utrecht nur zur Schwefelsäurefabrikation dient. Durch M. Schaffner's geniales Regenerationsverfahren ist Leblanc's Sodaprocess, was dessen chemische Seite betrifft, auf die Stufe der erreichbaren Vollkommenheit gebracht worden!

XIII.

Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers.

Von

Adolf Lieben.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Novbr. u. Decbr. 1867.)

I. Abhandlung.

Untersuchungen über den gechlorten Aether und seine Derivate.

(Schluss von Bd. **106**, p. 36.)

Ich betrachte nach dem Ergebniss dieses Versuchs die Darstellung des Biäthoxyläthers aus Aether, trotz der dabei eintretenden Complication des Moleküls, *nicht* als Synthese. Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure hat nur einfache Aethylverbindungen geliefert; lässt man sie hingegen auf Aethylchlor- oder Biäthyläther einwirken, so erhält man Tetryl- oder Hexylverbindungen.

Es ist offenbar, dass dieser höchst charakteristische Un-

---

den Sodarückständen ist beschrieben in Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie, 1867, p. 159.

terschied im Verhalten des Biäthyl- und des Biäthoxyläthers gegenüber demselben Agens durch den Umstand bedingt wird, dass im ersten Falle die eingeführten Kohlenwasserstoffgruppen durch ihren Kohlenstoff mit dem Kohlenstoff des Aethyls im Aether verbunden sind, im zweiten Falle die Verbindung mittelst Sauerstoff hergestellt ist.

$$\underbrace{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H_3 \\ O \end{matrix}\right. \\ C_2\left\{ H_5 \right. \end{matrix}}_{\text{Biäthyläther}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} C_2\left\{\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ H_3 \\ O \end{matrix}\right. \\ C_2\left\{ H_5 \right. \end{matrix}}_{\text{Biäthoxyläther.}}$$

Will man nun den Ausdruck chemische Synthese nicht in der früher angedeuteten allgemeinsten Bedeutung, wonach jedwede Complication des Moleküls als Synthese bezeichnet wird, gelten lassen, so glaube ich, thut man am besten künftig, wo es sich um Kohlenstoffverbindungen handelt, unter Synthese nur solche chemische Veränderungen eines Moleküls zu verstehen, bei welchen neu hinzutretende Kohlenstoffatome sich mit den im Molekül vorhandenen direct verbinden. Das grössere Interesse und die grössere Mannigfaltigkeit des Problems, das uns die Synthese von Kohlenstoffverbindungen im Vergleich zu Verbindungen anderer Elemente bietet, kommt eben daher, dass dem Kohlenstoff mehr als allen anderen Elementen die Eigenschaft zukommt sich mit sich selbst zu verbinden und Atomketten zu bilden.

In allen den Fällen, wo die Vergrösserung des Moleküls durch Anlagerung neuer Atomgruppen nur durch Vermittlung von Sauerstoff- oder Stickstoffatomen etc. erfolgt, da beobachtet man auch, dass die resultirenden Verbindungen einen andern chemischen Charakter haben, als dann, wenn die molekulare Complication durch Verbindung von Kohlenstoff mit Kohlenstoff hervorgebracht worden ist. Darum ist es zweckmässig, letztere Classe von Verbindungen hervorzuheben und den Ausdruck Synthesen auf sie allein zu beschränken. Der Unterschied im chemischen Charakter zwischen der einen (durch Kohlenstoffverbindung bedingten) und der andern (durch Vermittlung anderer mehrwerthiger

Elemente bedingten) Art molekularer Complicationen macht sich so deutlich geltend, dass man zu jeder Zeit die eine von der andern unterschieden hat, auch schon lange bevor man angefangen hatte den Bau der Moleküle in der Weise zu erforschen, wie dies heute geschieht und sich von der gegenseitigen Bindung der Atome in denselben Rechenschaft zu geben.

Nach dem aufgestellten Grundsatze sind die zusammengesetzten Aether, die secundären und tertiären Monamine u. s. w., wie dies auch bisher geschehen, nicht als Synthesen zu betrachten. Man sieht auch sogleich den grossen Unterschied zwischen der chemischen Natur der einfachen Aether einerseits und der Alkoholradicale andererseits, zweier Körperclassen, die sonst häufig in Parallele gestellt und als ähnlich constituirt angesehen worden sind. Die Aetherbildung ist keine Synthese, die beiden im Aethermolekül enthaltenen Aethylgruppen sind nicht durch ihren Kohlenstoff, sondern nur mittelbar durch Sauerstoff an einander gebunden; auch liefert der Aether in seinen chemischen Umsetzungen keine höheren als Aethylverbindungen. Im Gegentheile muss die Bereitung des Aethyls als Synthese betrachtet werden. Die beiden Aethylradicale sind durch ihren Kohlenstoff chemisch vereint und darum verhält sich das sogenannte Aethyl nicht wie eine Aethyl-, sondern wie eine Tetrylverbindung.

Die Bildung des Aethylchloräthers und die des Biäthyläthers sind Synthesen, denn diese Körper enthalten längere Kohlenstoffketten als im Aether enthalten sind; der Aethoxylchloräther und Biäthoxyläther sind keine Synthesen, und zeigen daher auch ein wesentlich anderes chemisches Verhalten als die früher genannten Verbindungen.

Die Bereitung des Acetons aus Essigsäure ist eine Synthese, die Umwandlung des Acetons in Pseudopropylalkohol darf nicht als solche betrachtet werden. Die Darstellungen der Ameisensäure aus Kohlenoxydgas, des Glycerins aus Jodallyl, des Alkohols aus Aethylen, des Holzgeists aus Grubengas, der Aepfelsäure aus Bernsteinsäure u. s. w. haben, wenn man die hier gegebene Definition annimmt, keinen Anspruch auf die Bezeichnung Synthesen.

Bei den Cyanverbindungen der Alkoholradicale muss man unterscheiden, ob die Gruppe CN durch ihr C oder durch ihr N mit dem Kohlenstoff des Radicals zusammenhängt. Bei den schon länger und bis vor kurzem allein bekannten Cyanverbindungen oder Nitrilen, welche bei Behandlung mit Kali einerseits Ammoniak und andrerseits fette Säuren liefern, kann man nicht zweifeln, dass die Verbindung der Gruppe CN mit dem Radical durch den Kohlenstoff hergestellt ist. Die Darstellung des gewöhnlichen Cyanäthyls aus Aethylverbindungen ist daher eine Synthese.

Bei der neuentdeckten Classe von isomeren Cyanverbindungen hingegen, welche, wie Hofmann gezeigt hat, bei ihrer Zerlegung mit Säuren Ameisensäure und substituirte Ammoniake liefern, erscheint es, wie Gauthier bereits bemerkt hat, sehr wahrscheinlich, dass das Alkoholradical zunächst mit dem Stickstoff der Gruppe CN verbunden ist. Die Bereitung des neuen isomeren Cyanäthyls aus Jodäthyl wäre demnach keine Synthese.

Die vorstehenden Beispiele genügen wohl, um meine Meinung klar zu machen. Will man die hier vorgeschlagene Definition von chemischer Synthese annehmen, so erlangt dieser bisher, wie mir scheint, ziemlich vage und in verschiedenem Sinne gebrauchte Begriff eine präcise Fassung, während doch in der Mehrzahl der Fälle, was bisher gewöhnlich als Synthese galt, fortfährt als Synthese zu gelten und was nicht als Synthese angesehen wurde, weiterhin davon ausgeschlossen bleibt. Man braucht sich also von der Gewohnheit nicht weit zu entfernen.

Sämmtliche bisher mitgetheilte Untersuchungen über den Bichloräther, wenn sie auch eine Anzahl von Derivaten kennen gelehrt und die Darstellung einer noch grösseren Anzahl in Aussicht gestellt haben, liefern dennoch für die Erkenntniss der Constitution dieses Körpers, speciell für Beantwortung der Frage wie die zwei Chloratome im Molekül vertheilt sind, nur spärliche Anhaltspunkte. Nicht allein mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, die im Vorstehenden gebraucht wurde, sondern

auch mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ für Bichloräther lassen sich die beschriebenen Reactionen vereinbaren. Man kann aus denselben höchstens so viel schliessen, dass wahrscheinlich die beiden Chloratome sich an nicht symmetrischen Stellen in dem Gebäude des Bichloräthermoleküls befinden, denn man sieht sonst nicht gut ein, warum das eine Cl mit so viel grösserer Leichtigkeit als das andere Cl angegriffen und gegen äquivalente Atomgruppen ausgetauscht wird.

Ich beschloss nun die Einwirkung des Phosphorperchlorids auf Bichloräther zu untersuchen, indem ich darin ein Mittel zu finden hoffte die Frage zu entscheiden ob

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O \text{ oder } \left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\CH_4Cl\end{matrix}\right\}O$$

die richtige Formel des Bichloräthers sei.

Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Bichloräther.

Die Reaction, wenn sie in voraussetzbarer Weise, nämlich so dass *O* durch 2*Cl* ersetzt würde, verlief, musste je nach der chemischen Constitution des Bichloräthers zur Bildung ganz verschiedener Producte führen. Ich erwartete, dass sie nach einer oder der anderen der folgenden zwei Gleichungen erfolgen würde:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = 2C_2H_4Cl_2 + POCl_3$$

oder

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + PCl_5 = C_2H_3Cl_3 + C_2H_5Cl + POCl_3.$$

Der Versuch hat diesen Erwartungen nicht entsprochen. Bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen findet keine Reaction statt. Wenn man aber den Bichloräther mit Phosphorperchlorid in eine Röhre einschmilzt und auf 140° erhitzt, so erhält man eine schwarze Flüssigkeit, und beim Aufbrechen der Röhre entweichen Ströme von Chlorwasserstoff. Die schwarze Flüssigkeit erwies sich als ein Gemenge von Phosphortrichlorür mit Chlorsubstitutionsproducten des Bichloräthers und deren Zersetzungsproducten durch Wärme.

Unzweifelhaft ist demnach das Phosphorperchlorid, noch bevor es auf den Bichloräther eingewirkt hat, in Phosportrichlorür und Chlor zerfallen. Das Chlor hat unter Bildung von Chlorwasserstoff substituirend auf den Bichloräther eingewirkt, während das Phosphortrichlorür unter den Umständen des Versuchs an der Reaction nicht Theil genommen hat. Das Phosphorperchlorid ist demnach zu dem Zwecke Sauerstoff zu entziehen und durch Chlor zu ersetzen, in diesem Falle nicht anwendbar. Phosphortrichlorür zu demselben Zwecke zu verwenden, erwies sich seiner eigenen Flüchtigkeit wegen und noch mehr wegen der Flüchtigkeit der durch die Reaction entstehenden Producte zum mindesten nicht bequem. Ich brachte daher Phosphortribomür *) in Anwendung.

---

*) *Bereitung von Phosphortribromür.* Da bekanntlich die Einwirkung von Brom auf Phosphor äusserst heftig ist, und da es mir andererseits im Interesse der Reinheit der zu erhaltenden Producte stets wünschenswerth scheint, bei Bereitnngen die Zuhülfenahme fremder Substanzen, wie z. B. in diesem Falle des Schwefelkohlenstoffs, möglichst zu vermeiden, so habe ich zur Darstellung des Phosphortribromürs das folgende Verfahren in Anwendung gebracht, das ganz gefahrlos ist und ein vollkommen reines Product liefert.

Das Kölbchen A ist durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Es steht durch eine in eine der Bohrungen eingepasste Glasröhre, die bis auf den Boden des Kölbchens reicht, mit einem Apparat in Verbindung, der einen continuirlichen Strom trockener Kohlensäure liefert. Andererseits wird das Kölbchen A durch eine unter seinem Stopfen mündende Röhre, die zweimal im rechten Winkel gebogen ist, mit einem zweiten Kölbchen B in Verbindung gesetzt, das auch wieder mittelst eines doppelt durchbohrten Stopfens verschlossen ist. In die zweite Bohrung des Stopfens von B ist ein Destillationsrohr eingesetzt, durch welches die Kohlensäure entweicht.

Nachdem der Apparat mit trockener Kohlensäure gefüllt ist, werden zunächst wohl abgetrocknete Stücke reinen *weissen* Phosphors in das Kölbchen B eingetragen. Man bringt dann die dem Phosphor entsprechende berechnete Menge trockenes Brom in das Kölbchen A und lässt durch den Kohlensäurestrom die Bromdämpfe dem in B befindlichen Phosphor zuführen. Das Zuführungsrohr mündet nahe über dem Phosphor, der sogleich das Brom absorbirt und sich unter seiner Einwirkung allmählich verflüssigt, während sich darüber am Zuleitungsrohr auch etwas festes Phosphorperbromür bildet. Letzteres verschwindet später wieder, besonders wenn man es durch Umschütteln mit der Flüs-

Einwirkung von Phosphortribromür auf Bichloräther.

Die berechneten Mengen, nämlich 2 Mol. Phosphortribromür auf 3 Mol. Bichloräther, wurden sammt einem kleinen Zusatz von überschüssigem Phosphortribromür in einer zugeschmolzenen Glasröhre durch einige Stunden auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre, die dabei mittelst Schnee gekühlt wurde, entwich sehr viel Gas, das sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von Chlorwasserstoff in vorwiegender Menge, mit Bromwasserstoff erwies. Sonst enthielt die Röhre dem Anschein nach nur schwarze Kohle. Ihr ganzer Inhalt wurde mittelst Wasser in ein Kölbchen gespült und dann bis zur Trockniss destillirt. Zuerst destillirte eine farblose Flüssigkeit von süsslichem Geruch, die bedeutend schwerer als Wasser war und sich darin nicht löste; später ging nur Wasser über, das phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure in Lösung hielt. Der trockene Destillationsrückstand sah wie Kohle aus, gab aber an Wasser noch phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure ab.

Die mit Wasser nicht mischbare schwere Flüssigkeit, die zuerst destillirt war, wurde mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation ging sie vollständig zwischen 37 und 45° über.

0,3514 Grm. gaben bei der durch Verbrennung mit Kalk ausgeführten Brombestimmung 0,6056 Grm. Bromsilber und

---

sigkeit, die nichts anderes als eine Lösnng von Phosphor in Phosphortribromür ist, in Berührnng bringt. Durch gelindes Erwärmen von A im Wasserbade kann man das Verdampfen des Broms und somit seine Einwirknng auf den Phosphor beschleunigen. So lange blos Bromdämpfe übergehen, findet keine erhebliche Erwärmung des Phosphors statt. Wenn letzterer vollständig gelöst ist, kann man, um rascher zum Ziele zu kommen, durch stärkere Erwärmung von A eine langsame Destillation des Broms aus A nach B einleiten. Man muss dann das Kölbchen B durch Schnee kühlen, da am Anfang jeder Tropfen einfliessenden Broms mit grosser Heftigkeit reagirt. Uebrigens hat man durch mehr oder minderes Erwärmen des Broms in A, mehr oder minderes Kühlen des Kölbchens B und durch Regulirung des Kohlensäurestroms den Gang der Reaction ganz in der Hand. Nachdem alles Brom aus A nach B übergegangen ist, wird die in B enthaltene Flüssigkeit abdestillirt. Das Product ist reines Phosphortribromür.

0,0052 Grm. Silber. Dies entspricht 74,43 p.C. Brom. Die analysirte Substanz ist nach ihren Eigenschaften wie nach der Analyse offenbar *Bromäthyl.* Die Theorie verlangt für die Formel C_2H_5Br 73,4 p.C. Brom. Die Ursache des um 1 p.C. zu hoch gefundenen Bromgehalts liegt wahrscheinlich darin, dass das analysirte Bromäthyl mit etwas Chloräthyl verunreinigt war und so das im Silberniederschlag neben Brom enthaltene Chlor als Brom in Rechnung gebracht worden war. Die Resultate, die später bei der Einwirkung von Phosphortribromür auf Aethyl- und Methylchloräther erhalten wurden, deuten darauf hin.

Die Ergebnisse der eben mitgetheilten Untersuchung lassen sich nur schwer mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ für Bichloräther zusammenreimen; sie stehen dagegen mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ recht gut im Einklang, ja man kann in dieser Voraussetzung die Reaction durch folgende einfache Gleichung ausdrücken:

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2PBr_3 = 3C_2H_5Br + 3HBr + 6HCl + 6C + P_2O_3.$$

Obwohl diese Gleichung den wirklich erhaltenen Versuchsresultaten recht gut entspricht, so gestehe ich, dass ich doch Bedenken trage, aus einem chemischen Process derart, wie der beschriebene, in welchem sich Kohle abscheidet und Zersetzungsgase entwickeln, Schlüsse auf die Constitution der reagirenden Substanzen zu ziehen. Man könnte eben auch die Bildung des Bromäthyls auf Rechnung einer tiefgreifenden Zerstörung des Bichloräthermoleküls stellen. Wie dem auch sei, um zu einem sicheren Schluss zu gelangen, schienen mir weitere Versuche nothwendig, nur glaubte ich mir mehr Erfolg versprechen zu dürfen, wenn ich statt des leicht zersetzlichen Bichloräthers den Aethylchloräther zum Gegenstand der Untersuchung wählte. Der Aethylchloräther unterscheidet sich vom Bichloräther offenbar nur in dem Punkte, dass er an derselben Stelle Aethyl enthält, wo im

Bichloräther ein Atom Chlor enthalten ist. Wenn es daher gelingt, festzustellen, welche von den beiden Formeln

$$\text{ob} \quad \left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5 \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3 . Cl . C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

dem Aethylchloräther entspricht, so ist auch die Frage nach dem Platz der 2*Cl* im Bichloräther damit entschieden.

Ich untersuchte zunächst die

Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Aethylchloräther.

Die beiden Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander einwirken, wurden im Verhältniss von 1 Mol. Aethylchloräther auf etwas mehr als 1 Mol. Phosphorperchlorid in ein Kölbchen gebracht und durch einige Stunden im Oelbade zum Sieden erhitzt. Das Kölbchen stand dabei mit einem wohlgekühlten Schlangenrohr in Verbindung, das die Dämpfe condensirt zurückfliessen liess, während die erwärmte Luft oder Gase nur durch Quecksilber entweichen konnten. Es entwickelte sich anfangs Chlorwasserstoffsäure, später kein Gas mehr. Das absperrende Quecksilber wurde etwas angegriffen. Als ich das erhaltene Product, das eine klare gelbe Flüssigkeit darstellte, der Destillation unterwarf, stieg der Siedepunkt von 80—240°. Die flüchtigste Partie war nichts anderes als *Phosphortrichlorür*. Die erhaltenen Fractionen wurden mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und wieder successiv destillirt. Es zeigte sich nun, dass noch unveränderter Aethylchloräther (circa die Hälfte der ursprünglich angewandten Menge) vorhanden war, und ausserdem eine oder mehrere von 200—240° siedende Substanzen, die schwerer als Wasser waren. Obgleich für letztere kein constanter Siedepunkt beobachtet werden konnte, so wurde dennoch eine gegen 230° aufgefangene Fraction der Analyse unterworfen, um sich zu überzeugen, ob diese Substanz noch Sauerstoff enthalte und ob sie, wie zu erwarten war, ein Chlorsubstitutionsproduct des Aethylchloräthers sei.

0,4257 Grm. lieferten 0,5345 Grm. Kohlensäure und 0,175 Grm. Wasser.

0,3895 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kalk 0,8323 Grm. Chlorsilber und 0,0075 Grm. Silber.

Diese Zahlen entsprechen so ziemlich einem Gemenge von 1 Th. dreifach gechlortem Aethylchloräther mit 6 Th. zweifach gechlortem Aethylchloräther, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Ber. für		Gef.
	$C_6H_{11}Cl_3O$	$C_6H_{10}Cl_4O$	
Kohlenstoff	35,03	30,00	34,24
Wasserstoff	5,35	4,16	4,56
Chlor	51,82	59,16	53,50
Sauerstoff	7,80	6,68	7,70
	100,00	100,00	100,00

Der im Verhältniss etwas zu gering gefundene Wasserstoffgehalt mag vielleicht von einer kleinen Zersetzung des Substitutionsproducts unter Ausscheidung von Chlorwasserstoff herrühren.

Dass es sich hier um Chlorsubstitutionsproducte des Aethylchloräthers handelt, ist übrigens unzweifelhaft und damit stimmt auch der hohe Siedepunkt überein. Ich konnte mich mit diesen Resultaten begnügen, da die nähere Kenntniss der durch die Reaction erhaltenen Substitutionsproducte meinen Zwecken fern lag. Die Einwirkung des Phosphorperchlorids auf Aethylchloräther ist sonach ganz ähnlich verlaufen wie die auf Bichloräther. Das Phosphorperchlorid hat nicht sauerstoffentziehend gewirkt, sondern ist in Phosphortrichlorür, das nicht reagirt hat, und in Chlor zerfallen, das mit Aethylchloräther Substitutionsproducte gegeben hat.

Die folgende Gleichung giebt ein annähernd richtiges Bild der Reaction:

$$2C_6H_{13}ClO + 2PCl_5 = C_6H_{13}ClO + C_6H_{11}Cl_3O + 2HCl + 2PCl_3.$$

Ich untersuchte nun die

Einwirkung von Phosphortribromür auf Aethylchloräther.

Die beiden Substanzen wirken selbst bei Siedhitze nicht auf einander ein. Die Reaction zwischen ihnen erfolgt erst, wenn man sie in eine Glasröhre einschmilzt und auf 180° erhitzt. Dabei bilden sich nur Spuren von saurem Gas. Eine braune, weiche schmierige Substanz wird ausgeschieden; über ihr steht eine bräunliche, mitunter selbst farblose klare Flüs-

sigkeit. Als nach 10stündigem Erhitzen im Oelbade die Röhre geöffnet worden war, wurde die Flüssigkeit herausgegossen und destillirt. Der Siedepunkt erhob sich von 40 bis gegen 180°. Die Fractionen wurden mit Wasser behandelt, wobei die höheren Fractionen, die noch etwas unverändertes Phosphortribromür enthielten, sich erwärmten, die flüchtigen nicht erheblich angegriffen wurden. Doch enthielten die Waschwässer aller Fractionen phosphorige Säure und Bromwasserstoff. Die in der Glasröhre zurückgebliebene weiche schmierige Masse wurde mit Wasser übergossen, worin sie sich grossentheils wenn auch nur langsam löste. Sie besteht wahrscheinlich aus Phosphorigsäureanhydrid, das mit den in der Reaction entstandenen Bromüren und etwas überschüssigem Phosphortribromür getränkt ist. Es blieb bei der Behandlung mit Wasser eine kleine Menge kohlenartiger Substanz ungelöst zurück, die wohl einer secundären Reaction ihre Entstehung verdankt.

Die mit Wasser gewaschenen Destillationsfractionen des flüssigen Products wurden, nachdem sie mit Chlorcalcium getrocknet worden waren, wieder der Destillation unterworfen. Man überzeugte sich bald, dass mindestens zwei Producte vorliegen, eines das bei circa 40° siedet und leicht als *Bromäthyl* zu erkennen ist, und ein zweites, das zwischen 150 und 160° übergeht, ohne dass ein constanter Siedepunkt beobachtet werden konnte. Beide Producte sind bedeutend schwerer als Wasser. Zur Identificirung des Bromäthyls wurden die flüchtigen Fractionen, die in zwei Bereitungen erhalten worden waren, analysirt.

0,927 Grm. gaben 0,8266 Grm. Kohlensäure und 0,4067 Grm. Wasser.

0,4707 Grm. einer anderen Bereitung gaben bei der Verbrennung mit Kalk 0,8088 Grm. Silberniederschlag und 0,0125 Grm. Silber.

Aus diesen Daten berechnet man in der Voraussetzung, dass der in der Analyse erhaltene Silberniederschlag reines Bromsilber sei, für die Zusammensetzung in 100 Th.

	Ber. für C_2H_5Br	Gef.	
Kohlenstoff	22,02	24,32	
Wasserstoff	4,58	4,87	
Brom	73,40	—	75,09 (?)
	100,00		

Da die analysirte Substanz offenbar keinen Sauerstoff enthält und sowohl zu viel Kohlenstoff als zu viel Brom gefunden wurde, so vermuthete ich, das analysirte Bromäthyl möchte mit *Chloräthyl* verunreinigt sein. (Ich habe mich bei einer anderen Gelegenheit überzeugt, dass Chloräthyl keineswegs so leicht als man erwarten sollte, durch fractionirte Destillation von höher siedenden ähnlichen Substanzen getrennt werden kann.) Das in der Analyse erhaltene Bromsilber müsste dann eine Beimengung von Chlorsilber enthalten. Das Experiment bestätigte diese Voraussetzung. Der grösste Theil des oben erhaltenen Silberniederschlags wurde in eine Kugelröhre übertragen und durch Behandlung mit Chlorgas in Chlorsilber verwandelt.

0,793 Grm. des Silberniederschlags lieferten bei der Behandlung mit Chlorgas 0,6349 Grm. Chlorsilber.

Daraus berechnet man, dass die analysirte Substanz statt der früher angegebenen 75,09 p.C. Brom, vielmehr nur 63,16 p.C. Brom und ausserdem 6,88 p.C. Chlor enthält. Mag man es auch noch für zweifelhaft halten, ob das gefundene Chlor als Chloräthyl in der Substanz enthalten sei, so kann man doch aus der Analyse nicht minder wie aus dem Siedepunkt mit Sicherheit schliessen, dass kein Körper von der Formel C_2H_4ClBr hier vorliegt, da ein solcher Körper nicht nur einen höheren Siedepunkt besässe, sondern auch noch bedeutend weniger Kohlenstoff als Bromäthyl enthielte, während umgekehrt zu viel Kohlenstoff gefunden worden war.

Der Körper C_2H_4ClBr hätte sich aber bilden müssen, wenn

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5 \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O$$

die richtige Formel des Aethylchloräthers wäre. Man sieht dies aus folgender Gleichung:

$$3 \left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5 \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O + 2PBr_3 = 3C_2H_4 . C_2H_5Br + 3C_2H_4ClBr + P_2O_3.$$

Eben so wenig wie C_2H_4ClBr, hat sich in der beschriebenen Reaction ein Körper von der Zusammensetzung C_4H_9Br gebildet. Es erhellt dies aus dem Folgenden.

Ich habe schon oben erwähnt, dass ausser der bei circa 40° siedenden Substanz, die jedenfalls hauptsächlich aus Bromäthyl besteht, noch ein zwischen 150 und 160° destillirendes Product erhalten wurde, für das kein constanter Siedepunkt beobachtet werden konnte. Dasselbe lieferte bei der Analyse folgende Daten:

0,5061 Grm. gaben 0,4488 Grm. Kohlensäure und 0,1884 Grm. Wasser.

0,4979 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kalk 0,8909 Grm. Silberniederschlag und 0,0101 Grm. Silber.

Um nun die relative Menge von Chlor und Brom in dem Silberniederschlag zu ermitteln, wurde der grösste Theil davon in eine Kugelröhre übertragen und durch Behandlung mit trockenem Chlorgas in bekannter Weise in Chlorsilber verwandelt.

0,8828 Grm. des obigen Silberniederschlags lieferten 0,7093 Grm. Chlorsilber.

Hieraus berechnet man, dass in den analysirten 0,4979 Grm. Substanz 0,3207 Grm. Brom und 0,0381 Grm. Chlor enthalten sind.

100 Th. enthalten demnach:

	Gef.
Kohlenstoff	24,18
Wasserstoff	4,13
Brom	64,41
Chlor	7,65
	100,37

Die Resultate der Analyse zeigen, dass die Substanz keinen Sauerstoff enthält; sie entsprechen keiner plausibeln Formel, stimmen aber sehr gut für ein Gemenge von 20 Th. $C_4H_8Br_2$ mit 11 Th. C_4H_8ClBr, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Ber. für			Gef.
	$C_4H_8Br_2$	C_4H_8ClBr	(20 Th. $C_4H_8Br_2$ + 11 Th. C_4H_8ClBr)	
Kohlenstoff . . .	22,22	27,98	24,26	24,18
Wasserstoff . . .	3,70	4,66	4,04	4,13
Brom	74,08	46,65	61,34	64,41
Chlor	0,00	20,70	7,34	7,65

Man kann diese Uebereinstimmung nicht für Zufall halten.

Ein Körper von der Zusammensetzung C_4H_9Br, der übrigens auch einen niedrigeren Siedepunkt haben müsste, ist offenbar in der Reaction nicht entstanden. Wenn sonach die Ergebnisse des Versuchs dahin führen, die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4 . C_2H_5\\ C_2H_4 . Cl\end{matrix}\right\}O$ für Aethylchloräther auszuschliessen, so werden andererseits alle erhaltenen Resultate sogleich verständlich, sobald man dem Aethylchloräther die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3 . Cl . C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ beilegt. Man kann dann a priori erwarten, dass die Reaction in folgender Weise statt hat:

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_3 . Cl . C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2PBr_3 = 3C_2H_3 . C_2H_5 . Cl . Br + 3C_2H_5Br + P_2O_3.$$

Diese Producte sind in der That erhalten worden, nur ist die Reaction dabei nicht stehen geblieben. Das Chlorobromür $C_2H_3 . C_2H_5 . Cl . Br = C_4H_8ClBr$ ist in Wechselwirkung mit Bromäthyl oder vielleicht mit überschüssigem Bromphosphor getreten und hat sein Chlor theilweise gegen Brom ausgetauscht. Dadurch erklärt sich einerseits die Entstehung des Bibromürs $C_4H_8Br_2$, andererseits die Bildung von Chloräthyl, dessen oben als einer wahrscheinlichen Verunreinigung des erhaltenen Bromäthyls gedacht worden ist. Auch die Entstehung von etwas Chlorphosphor aus Bromphosphor durch Austausch von Brom gegen Chlor ist gar nicht unwahrscheinlich, und würde das Auftreten der phosphorigen Säure in dem Waschwasser der flüchtigen Fractionen am besten erklären.

Im Gegensatze zu der Auffassung der Reaction des Bromphosphors auf Aethylchloräther, die in der obigen Gleichung ihren Ausdruck gefunden hat und die mir die richtige scheint, könnte man vielleicht die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4 . C_2H_5\\ C_2H_4 . Cl\end{matrix}\right\}O$ für Aethylchloräther mit den Resultaten des Versuchs dadurch in Einklang zu bringen suchen, dass man annimmt, das in der Reaction als Bromäthyl austretende Aethyl sei nicht jenes Aethyl, welches nach der obigen Voraussetzung gleicherweise im

Aether-, Bichloräther- und Aethylchloräthermolekül unversehrt enthalten ist, — sondern es sei vielmehr das durch die Einwirkung von Zinkäthyl auf Bichloräther eingeführte Aethyl, das als Bromäthyl austritt. Wenn man das durch Zinkäthyl an die Stelle von Chlor gesetzte Aethyl mit *Ae* bezeichnet, so könnte man im Sinne dieser Auffassung in folgender Weise von den Resultaten des Versuchs Rechenschaft geben:

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_4 . Ae\\ C_2H_4 . Cl\end{matrix}\right\}O + 2PBr_3 = P_2O_3 + 3AeBr + 3\begin{matrix}C_2H_4Br\\ C_2H_4Cl\end{matrix}.$$

Man wird zugeben müssen, dass diese Betrachtungsweise höchst unwahrscheinlich ist. Sie setzt voraus, dass bei einer Einwirkung, die doch zunächst nur dahin geht, Sauerstoff durch Brom zu ersetzen, Kohlenstoff von Kohlenstoff losgerissen wird und andrerseits wieder Kohlenstoff mit Kohlenstoff in Verbindung tritt. Dennoch, da ich unsere modernen Theorien noch nicht für unfehlbar halte, habe ich geglaubt, auch auf diesen Einwurf eingehen zu müssen. Glücklicherweise ist die Frage durch das Experiment leicht zu entscheiden. Man braucht blos das Phosphortribomür auf Methylchloräther einwirken zu lassen. Erhält man dabei Brommethyl, so folgt daraus, dass jenes Radical als Bromverbindung austritt, das früher mittelst der Zinkverbindung eingeführt worden ist; erhält man hingegen Bromäthyl, so kann dies Aethyl nur eines der im ursprünglichen Aethermolekül enthalten gewesenen Aethylradicale sein, das bei den successiven Umwandlungen des Aethers in Bichlor- und Methylchloräther unverändert geblieben ist.

Einwirkung von Phosphortribromür auf Methylchloräther.

13 Grm. Methylchloräther wurden mit 22 Grm. Phosphortribromür in eine Röhre eingeschmolzen und durch 16 Stunden im Oelbade auf 180° erhitzt. Die Röhre enthielt nun eine bräunliche klare Flüssigkeit und ausserdem an den Wänden und am Grunde einen weichen festen Körper ausgeschieden. Es hatte sich kein Gas in der Reaction gebildet. Die klare Flüssigkeit wurde nach dem Oeffnen der Röhre herausgegossen und destillirt, wobei ihr Siedepunkt sich von

40 bis gegen 200° erhob. Als auf die in der Reactionsröhre zurückgebliebene feste Substanz Wasser gegossen wurde, löste sich ein Theil davon auf und gab eine saure bräunliche Lösung, die phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure enthielt. Der im Wasser unlösliche Theil bestand aus einer geringen Menge einer schwarzen kohlenartigen Substanz, die theilweise in Aether und Alkohol, theilweise auch in Kalilauge löslich war, zum grösseren Theil aber aus unlöslicher Kohle zu bestehen schien.

Die Flüssigkeit, die aus der Reactionsröhre gegossen und, wie schon erwähnt, destillirt worden war, war dabei vorerst nur in zwei Fractionen getrennt worden. Beide wurden mit Wasser behandelt, wobei sich nur die höher siedende Fraction, die eben noch etwas Bromphosphor beigemengt enthielt, erwärmte. In beiden Waschwässern wurde übrigens phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure nachgewiesen. Ausserdem fand man in dem Waschwasser der flüchtigeren Fraction auch etwas Chlorwasserstoffsäure. Es liegt nahe zu vermuthen, dass diese Chlorwasserstoffsäure von etwas Phosphortrichlorür stammt, das in der Reaction aus dem Phosphortribromür entstanden sein mochte. Beide mit Wasser gewaschenen Fractionen sind schwerer als Wasser und haben einen angenehmen süsslichen Geruch. Nachdem die höher siedende Fraction auch noch mit kohlensaurem Natron, dann wieder mit Wasser gewaschen worden war, wurden beide Fractionen mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei nnn der Siedpunkt kaum über 140° stieg. Man konnte dadurch zwei Producte, ein bei circa 40° siedendes und ein zwischen 130 und 140° destillirendes isoliren. Das erstere ist offenbar *Bromäthyl;* doch wurde auch bei der Analyse dieses Products, gerade wie früher bei der Einwirkung von Bromphosphor auf Aethylchloräther, einerseits zu viel Kohlenstoff, andrerseits ein Chlorgehalt von gegen 9 p.C. gefunden. Ich vermuthe daher, dass auch diesmal das Bromäthyl mit Chloräthyl verunreinigt war. Jedenfalls ist keine Spur von Brommethyl entstanden, noch von einem der Formel C_2H_4ClBr entsprechenden Körper.

Das bei 130—140° siedende Product gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,6182 Grm. gaben 0,4715 Grm. Kohlensäure und 0,2025 Grm. Wasser.

0,6424 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit Kalk 1,2713 Grm. Silberniederschlag und 0,008 Silber.

Um die relative Menge von Chlor und Brom in dem Silberniederschlag zu ermitteln, wurde ein gewogener Theil desselben in Chlorsilber verwandelt. Dabei gaben 1,2006 Grm. Silberniederschlag 0,9955 Grm. Chlorsilber. Daraus berechnet man, dass die 0,6424 Grm. Substanz enthalten 0,39437 Grm. Brom und 0,884 Grm. Chlor.

Die erhaltenen Werthe entsprechen eben so wenig einer möglichen Formel als diejenigen, die bei der Analyse des bei 150—160° siedenden durch Einwirkung von Bromphosphor auf Aethylchloräther gewonnenen Products erhalten wurden. Aehnlich wie dort entprechen sie aber sehr gut einem Gemenge von Chlorobromür C_3H_6ClBr und Bibromür $C_3H_6Br_2$, und zwar im Verhältniss von 100 Th. des letzteren mit 165 Th. des ersteren. Man findet für die Zusammensetzung in 100 Th.:

	Ber. für			Gef.
	$C_3H_6Br_2$	C_3H_6ClBr	100 Th. $C_3H_6Br_2$ + 165 Th. C_3H_6ClBr	
Kohlenstoff	17,82	22,85	20,95	20,80
Wasserstoff	2,97	3,81	3,50	3,64
Brom	79,21	50,80	61,52	61,39
Chlor	0,00	22,54	14,03	13,76
	100,00	100,00	100,00	99,59

Die stattgehabte Reaction muss durch folgende Gleichung ausgedrückt werden.

$$3\left.\begin{matrix}C_2H_3 . CH_3 . Cl\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2PBr_3 = 3C_2H_3 . CH_3 . ClBr + 3C_2H_5Br + P_2O_3.$$

Das Chlorobromür C_3H_6ClBr scheint in Wechselwirkung mit Bromäthyl oder Bromphosphor sein Chlor theilweise gegen Brom ausgetauscht zu haben.

Die bei der Einwirkung von Phosphortribromür auf Methylchloräther erhaltenen Resultate bestätigen vollkommen

die früher beim Aethylchloräther gewonnenen. Die dort angeregte Vermuthung, es könnte das mittelst der Zinkverbindung in den gechlorten Aether an die Stelle von einem Atom Chlor eingeführte Alkoholradical unter dem Einfluss von Bromphosphor als Bromür austreten, wonach dann die Formel $\left.\begin{matrix} C_2H_4 . C_2H_5 \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O$ für den Aethylchloräther als zulässig erscheinen würde, ist durch den beschriebenen Versuch mit Methylchloräther entschieden widerlegt. Denn sonst hätte die Reaction im Sinne folgender Gleichung stattfinden müssen:

$$3\left.\begin{matrix} C_2H_4 . Me \\ C_2H_4 . Cl \end{matrix}\right\} O + 2PBr_3 = 3MeBr + 3\begin{matrix} C_2H_4Br \\ C_2H_4Cl \end{matrix} + P_2O_3.$$

Man hat aber weder CH_3Br noch C_4H_8ClBr in der Reaction erhalten.

Der Umstand, dass in beiden Reactionen, d. i. mit Aethyl- und mit Methylchloräther, das Chlorobromür, dessen Bildung die Theorie voraussehen lässt, mit Bibromür gemengt erhalten worden ist, beeinträchtigt, wie ich glaube, nicht wesentlich die Sicherheit der Schlüsse, die sich aus dem Verlauf der Reactionen auf die Constitution der reagirenden Körper und somit indirect des Bichloräthers ziehen lassen. Man fasse nur die Resultate zusammen, die sich bei der Einwirkung von Phosphortribromür auf Bichloräther, auf Aethylchloräther und auf Methylchloräther ergeben haben, so sieht man sogleich, dass sich in allen drei Reactionen dasselbe flüchtige bei circa 40° siedende Product gebildet hat, das aus Bromäthyl besteht, dem eine chlorhaltige Substanz, wahrscheinlich Chloräthyl, beigemischt ist. Ausser diesem identischen Product erhält man sonst bei den drei Körpern verschiedene Producte. Bei dem ersten von ihnen erhält man die Zersetzungsproducte von $C_2H_3 . Cl_2Br$, bei dem zweiten ein Gemenge von Chlorobromür und Bibromür des Restes $\overbrace{(C_2H_3 . C_2H_5)}^{II}$, bei dem dritten ein Gemenge von Chlorobromür und Bibromür des Restes $\overbrace{(C_2H_3 . CH_3)}^{II}$, das daher auch einen entsprechend niedrigeren Siedepunkt als die früher erwähnte homologe Substanz besitzt. Um diesen Thatsachen gerecht zu werden, ohne willkürliche Hypothesen zu machen, ist man

veranlasst, den in Rede stehenden Körpern die Constitution beizulegen, die durch die folgenden Formeln ausgedrückt wird:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3 \, . \, CH_3 \, . \, Cl \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O}_{\text{Methylchloräther}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3 \, . \, C_2H_5Cl \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O}_{\text{Aethylchloräther}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O.}_{\text{Bichloräther}}$$

Zu ganz demselben Resultate gelangt man auch durch die Betrachtung einiger andern Thatsachen, die ich hier nur in Kürze anschliessen will. Sie wurden gelegentlich von Untersuchungen über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Biäthyläther und von Wasser auf Bichloräther festgestellt.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Biäthyläther.

Der Biäthyläther ist das Product, das durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Aethylchloräther bei höherer Temperatur gewonnen wird. Seine Constitution entspricht offenbar der des Bichloräthers. Es ist nun klar, dass der Biäthyläther, je nachdem ihm die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4 \, . \, C_2H_5 \\ C_2H_4 \, . \, C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ oder $\left.\begin{matrix}C_2H_3(C_2H_5)_2 \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ zukommt, mit Jodwasserstoffsäure ganz verschiedene Producte liefern muss. Man darf voraussetzen, dass im ersten Falle die Reaction nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4 \, . \, C_2H_5 \\ C_2H_4 \, . \, C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2HJ = 2C_2H_4 \, . \, C_2H_5 \, . \, J + H_2O$$

im zweiten Falle im Sinne der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3(C_2H_5)_2 \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2HJ = C_2H_3(C_2H_5)_2J + C_2H_5J + H_2O$$

verlaufen würde.

Das Experiment hat, wie ich bereits an einem andern Orte*) erwähnt habe, zu Gunsten der zweiten Gleichung entschieden. Man erhält nämlich ein Gemenge von C_2H_5J und $C_6H_{13}J$, die sich leicht durch fractionirte Destillation trennen lassen. Ich werde diese Reaction und das dabei erhaltene Product, das zweifach äthylirte Jodäthyl, genauer beschreiben, sobald ich den Versuch mit grösseren Mengen wiederholt haben werde. Für den vorliegenden Zweck genügt es,

*) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. 54. Juli 1866.

festgestellt zu haben, dass dem Biäthyläther die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3(C_2H_5)_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ und daher dem Bichloräther die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ zukommt, was in Uebereinstimmung mit den früher erhaltenen Resultaten steht.

Einwirkung von Wasser auf Bichloräther.

Schon vor 9 Jahren, als ich zuerst den Bichloräther (damals unter dem Namen Monochloräther) darstellte, habe ich auch gleich die Einwirkung von Wasser auf diesen Körper untersucht. Die damals erhaltenen unvollständigen Resultate habe ich bereits am Eingange dieser Abhandlung gelegentlich der Eigenschaften des Bichloräthers erwähnt. Kürzlich habe ich diese Untersuchung wieder aufgenommen und obgleich sie noch nicht abgeschlossen ist, will ich doch schon hier ein Resultat mittheilen, das mich überrascht hat und das für die hier aufgeworfene Frage nach der Stellung des Chlors im Bichloräthermolekül von Interesse ist.

Wenn man Bichloräther bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Wasser schüttelt, so löst sich der grösste Theil unter Erwärmung und Bildung von Chlorwasserstoffsäure auf. Wenn man dann die klare wässrige Lösung von dem ausgeschiedenen Oel trennt, und sie, nachdem man die freie Säure mittelst Marmor neutralisirt hat, der Destillation unterwirft, so kann man in den ersten Destillationsfractionen durch Zusatz von allerlei Salzen obere Schichten abscheiden. Das so abgeschiedene flüssige Product erwies sich bei genauerer Untersuchung als ein Gemenge von zwei Substanzen, die sich nur schwer vollständig trennen lassen, obgleich sie gar keine Aehnlichkeit mit einander haben und ihre Siedepunkte sehr weit auseinander liegen.

Die eine von ihnen ist chlorhaltig; sie ist schwer flüchtig, besitzt einen durchdringenden scharfen Geruch, reducirt ammoniakalische Silberlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, verharzt mit Kali ähnlich wie Aldehyd und ist in Wasser nur wenig löslich.

Die andere ist — *Alkohol.* Der Alkohol entsteht also aus

Bichloräther nicht allein durch Einwirkung von Kali, wie schon früher erwähnt worden ist, sondern auch durch blosse Einwirkung von Wasser, und zwar tritt er als ein Hauptproduct bei dieser Reaction auf. Da man nun nicht wohl annehmen kann, dass durch Einwirkung von Wasser auf Bichloräther bei gewöhnlicher Temperatur eine totale Zerstörung des Moleküls und Umlagerung der Atome eintritt, so wird man zu der Annahme geführt, dass wenigstens die Aethylgruppe schon fertig gebildet in dem Bichloräthermolekül enthalten sein muss, mit anderen Worten, man wird zur Verwerfung der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O$ und dagegen zur Annahme der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ für Bichloräther geführt.

Ich glaube, dass die angeführten Argumente genügend sind, um die Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ für Bichloräther als bewiesen zu betrachten. Damit ist jedoch die Frage nach der Constitution des Bichloräthers noch nicht ganz erledigt. Es bleiben vielmehr für diesen Körper noch drei, für den Aethylchloräther sogar noch vier Formeln als möglich übrig.

Bichloräther.

$$\overset{1.}{\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CHCl_2\\CH_2\end{matrix}\right.\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O}\qquad\overset{2.}{\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CHCl\end{matrix}\right.\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O}\qquad\overset{3.}{\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_3\\CCl_2\end{matrix}\right.\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O}$$

Aethylchloräther.

$$\overset{1.}{\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CHClAe\\CH_2\end{matrix}\right.\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O}\qquad\overset{2.}{\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\CHAe\end{matrix}\right.\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O}\qquad\overset{3.}{\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_2Ae\\CHCl\end{matrix}\right.\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O}\qquad\overset{4.}{\left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_3\\CClAe\end{matrix}\right.\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O}$$

Ich hoffe auf experimentellem Wege auch diese weiteren Fragen beantworten zu können und glaube schon heute die

erste der für den Bichloräther angeführten Formeln als unwahrscheinlich bezeichnen zu dürfen.

Auffallend bleibt es immerhin, dass das Chlor bei seiner Einwirkung auf den Aether, dessen Molekül wir uns der Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ entsprechend ganz symmetrisch gebaut denken, gerade nur *ein* Aethyl angreift und das andere verschont. Man muss sich etwa vorstellen, dass zunächst ein Zwischenproduct, ein wirklicher Monochloräther $\left.\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ entsteht und dass dieser Körper von Chlor leichter angegriffen wird als der Aether selbst, ja dass das Chlor, wie wenn es von Chlor angezogen würde, mit besonderer Leichtigkeit in den bereits chlorhaltigen Atomcomplex eintritt*). So allein kann man sich erklären, dass der Monochloräther, sobald auch nur eine Spur von ihm entstanden ist, sich sogleich weiter in Bichloräther verwandelt, und man daher auch bei frühzeitigem Unterbrechen der Chloreinwirkung stets nur ein Gemenge von Bichloräther und Aether vorfindet, während das hypothetische Zwischenproduct, der Monochloräther, nicht in merklicher Menge erhalten wird. Die Gegenwart des Sauerstoffs im Molekül macht übrigens bei der Auswahl der zu substituirenden Wasserstoffatome, die das Chlor trifft, gleichfalls seinen Einfluss geltend und ist wahrscheinlich die Ursache, dass nach Bildung des Bichloräthers die Einwirkung

*) Es ist denkbar, dass ein zwischen an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen liegendes Chlor- oder Sauerstoffatom, das selbst an Kohlenstoff gebnnden ist, auf die znnächst liegenden Wasserstoffatome eine Anziehung ausübt. Diese Anziehung ist nicht stark genug, um zur Bildung von Chlorwasserstoff resp. Wasser und zur Zerstörung des Moleküls zu führen, macht sich aber doch als eine der Anziehnng von Kohlenstoff zum Wasserstoff entgegenwirkende und daher deren Znsammenhang lockernde Kraft geltend. Lässt man nun Chlor auf einen solchen chlor- oder sanerstoffhaltigen Körper einwirken, so wird es unter allen an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen, die im Molekül enthalten sind, dasjenige am leichtesten angreifen und substituiren, dessen Verbindung mit dem Kohlenstoff bereits gelockert ist; dies gilt im Sinne der obigen Vorstellung von den zunächst neben Chlor oder Sanerstoff liegenden Wasserstoffatomen.

des Chlors auf das zweite bisher unangegriffene Aethyl überspringt. Dem Malaguti'schen Quadrichloräther kommt wahrscheinlich die symmetrische Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl_2\\C_2H_3Cl_2\end{matrix}\right\}O$ zu.

XIV.

Ueber einen Bestandtheil des Harzes von *Ferreira spectabilis, Fr. Allem. Leguminosae, VIII. Dalbergieae.*

Von

Dr. Fried. Wilh. Gintl,
Docenten für Chemie an der k. k. Universität zu Prag.

(Im Ausz. a. d. 58. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. October 1868.)

Auf Veranlassung des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins habe ich mich mit der Untersuchung und chemischen Bestimmung mehrerer von dem kais. brasilianischen Hof-Apotheker, Herrn Dr. Theodor Peckolt zu Cantagallo, dargestellter und bisher noch nicht näher gekannter Präparate beschäftigt. Ich habe zunächst die Untersuchung einer von Herrn Dr. Th. Peckolt dargestellten und mit dem Namen „Angelin" bezeichneten Substanz unternommen.

Die mit dem Namen „Angelin" bezeichnete Substanz ist, wie Herr Dr. Peckolt in seinem Cataloge der pharmacognotischen, pharmaceutischen und chemischen Sammlung aus der brasilianischen Flora etc. etc. *) angiebt, das Alkaloïd des „Resina d'angelim pedra" genannten Harzes von *Ferreira spectabilis, Fr. Allem. Leguminosae, VIII. Dalbergieae,* über welches derselbe auf p. 27, Nr. 56 seines genannten Catalogs sagt: „Dieses eigenthümliche Harz füllt bei alten Bäumen fast den ganzen Splintraum aus und kann zuweilen von einem

---

*) Catalog der pharmacognostischen, pharmaceutischen und chemischen Sammlung aus der brasilianischen Flora zur National-Ausstellung in Rio de Janeiro, 1866, von Dr. Theod. Peckolt p. T. herausgegeben vom Allgem. österr. Apotheker-Verein. Wien 1868, bei C. Gerold's Sohn.

Baume eine Arróba gesammelt werden. Die farblosen reinen Stücke sind durch Erhitzung vollkommen flüchtig; dasselbe besteht fast nur aus einer organischen Base, welche mit Säuren krystallisirbare Salze bildet; diese Base habe ich Angelin genannt" — etc. etc., und weiter: „Die Salze sind in Wasser löslich. — In der Provinz Minas ist dieses Harz sehr gesucht, wird dort „Sulfato" genannt und soll als Specificum gegen intermittirende Fieber, das Chinin ersetzen, wird in der Dosis von 3 Gran gegeben," u. s. f.

Was die Darstellung des Angelins aus diesem Harze anbelangt, so verfährt Dr. Peckolt*) derart, dass er das zerstossene Harz durch wiederholte Digestion mit Wasser von den färbenden Substanzen befreit, den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser löst und bei gelinder Wärme zur Krystallisation abdampft. Die erhaltenen Krystalle der „salzsauren Verbindung" werden durch Lösen in siedendem Wasser und Krystallisiren gereinigt und endlich zuerst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol gewaschen. Die so gereinigten Krystalle werden nun in siedendem Wasser gelöst und aus der Lösung durch Ammoniak das reine Angelin gefällt. — Soviel über die Abstammung der Substanz.

Die mir zur Untersuchung übergebene Substanz stellte ein, kaum Spuren von Krystallisation zeigendes, specifisch leichtes Pulver, von weisser, etwas ins Röthliche ziehender Farbe dar. Einige vorläufige Versuche erwiesen bald, dass die Substanz keineswegs völlig rein und homogen sei, und es war sonach eine weitere Reinigung derselben vor allem nöthig. Zu diesem Ende behandelte ich eine grössere Partie derselben mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, worin sie sich ziemlich leicht und ohne Anwendung von Wärme, mit Hinterlassung einiger brauner Flocken zu einer rothbraunen Flüssigkeit löste. Diese von dem Ungelösten abfiltrirt, wurde vorsichtig verdampft und zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen, ziemlich stark braun gefärbten Krystalle wurden gesammelt, durch Abpressen von der Mutterlauge getrennt, hierauf neuerlich unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoff-

*) S. dessen Catalog p. 28, No. 58.



säure gelöst, abermals zum Krystallisiren gebracht und diese Procedur so lange fortgesetzt bis nach 6—7maligem Umkrystallisiren, eine vollkommen weisse Krystallmasse resultirte. Das so gereinigte chlorwasserstoffsaure Angelin wurde, da es grosse Neigung zeigte, durch blossen Wasserzusatz seinen Gehalt an Chlorwasserstoffsäure abzugeben, geradezu, diesmal ohne Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, in siedend heissem destillirten Wasser gelöst, die erhaltene Lösung mit einer grösseren Menge heissen Wassers verdünnt und zum Erkalten bei Seite gestellt. Nach circa sechs Stunden hatten sich aus der klaren Lösung grosse büschelförmig angeordnete Krystallgruppen abgeschieden, welche nach dem Abwaschen mit Wasser keine Spur von Chlorwasserstoffsäure mehr enthielten und sich überhaupt als homogene Substanz erwiesen. Das so gereinigte Angelin stellt äusserst zarte biegsame Nadeln dar, die eine rein weisse Farbe und einen lebhaften Seidenglanz zeigen. Sie haben eine besondere Neigung, sich zu grösseren Gruppen zusammenzufügen und geben so Veranlassung zur Bildung der verschiedensten, oft äusserst netten Gestalten. (So kommen nicht selten deutlich federfahnenartige Gebilde so wie Büschel, die sich aus einzelnen strahlenartigen Gebilden zusammenfügen, zum Vorscheine.) In kaltem Wasser ist das reine Angelin fast unlöslich und auch bei Siedhitze nimmt dieses Lösungsmittel nur geringe Quantitäten davon auf. Noch weit schwerer löslich ist es sowohl in kaltem als auch in heissem Alkohol, und von Aether wird beinahe gar nichts davon in Lösung gebracht. Die Lösung in reinem Wasser reagirt vollkommen neutral, ist vollkommen farblos und wie das reine Angelin selbst auch völlig geruch- und geschmacklos. Durch neutrales essigsaures Bleioxyd wird dieselbe nicht gefällt; eben so wenig bringt Bleiessig einen Niederschlag in derselben hervor. Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure, lösen das Angelin ziemlich leicht und selbst bei grösserer Verdünnung, schon in der Kälte zu farblosen Flüssigkeiten auf, die einen rein sauren Geschmack und eine ausgesprochen saure Reaction besitzen. Selbst bei Anwendung eines im Verhältnisse zur angewandten Säuremenge grösse-

ren Ueberschusses von Angelin, wird die saure Reaction der Flüssigkeit nicht aufgehoben. Aus den Auflösungen in stärkeren Säuren (mit Ausnahme der Salpetersäure, welche das Angelin namentlich beim Erwärmen leicht verändert) können, wie das schon Dr. Peckolt angiebt, bei genügendem Säureüberschuss krystallisirbare Verbindungen des Angelins mit den betreffenden Säuren erhalten werden. Auflösungen in schwächeren Säuren, wie in Essigsäure, Oxalsäure etc., welche übrigens das Angelin weit schwieriger zu lösen vermögen als Mineralsäuren, scheiden beim Abdampfen entweder unverändertes Angelin ab, oder scheinen doch keine constanten Verbindungen desselben mit den betreffenden Säuren zu liefern. Die krystallisirten Verbindungen stärkerer Säuren mit dem Angelin werden beim Behandeln mit Wasser, selbst in geringen Quantitäten, sogleich unter theilweiser Abscheidung von Angelin zersetzt und lösen sich in irgend erheblicheren Mengen von Wasser nur nach lange fortgesetztem Erhitzen wieder völlig auf. Aus diesen Lösungen scheidet sich beim Erkalten, wenn das angewandte Wasserquantum nicht allzubedeutend war, der grösste Theil des Angelins, frei von der Säure, in Krystallen aus. Absoluter Alkohol und Aether entziehen diesen Verbindungen, schon beim Digeriren in der Kälte, ihren Säuregehalt fast vollständig, und hinterlassen nahezu reines Angelin. Aus allen Auflösungen in Säuren wird bei vorsichtiger Neutralisation mit Alkalien, das Angelin zum grössten Theile abgeschieden. Die Ausscheidung findet meist erst allmählich, oder nach einiger Bewegung der Flüssigkeit, dann aber meist plötzlich statt. Der entstehende weisse Niederschlag zeigt meist nur Spuren von Krystallisation. Ueberschuss des Fällungsmittels löst den entstandenen Niederschlag mit Leichtigkeit wieder auf oder verhindert seine Entstehung vollständig. Platinchlorid bringt in sauren Angelinlösungen, selbst wenn diese ziemlich concentrirt sind, keine Fällung hervor, wogegen dieselben durch Phosphormolybdänsäure, so wie durch das Nessler'sche Reagens, durch erstere freilich nur sehr unvollständig, gefällt werden. Endlich wird aus nicht zu verdünnten Lösungen in Säuren, auf Zusatz von Alkohol oder Aetheralkohol, fast alles

Angelin als weisse, gelatinöse, aus mikroskopischen Krystallnadeln bestehende Masse abgeschieden. Aetzende Alkalien lösen gleichfalls, selbst bei ziemlicher Verdünnung, das Angelin leicht und vollständig zu farblosen Flüssigkeiten auf, ohne dass indess auch hier, selbst bei noch so bedeutendem Ueberschusse von Angelin, die alkalische Reaction der Flüssigkeit aufgehoben werden würde. Säuren bis zum Eintreten der neutralen Reaction zugesetzt, scheiden den grössten Theil des Angelins und unter denselben Erscheinungen aus, unter denen seine Abscheidung auf Znsatz von Alkalien zu Lösungen in Säuren erfolgt. In derselben Weise wirkt Kohlensäure, nur nimmt hierbei der sich abscheidende Antheil gewöhnlich Krystallform an. Aus Auflösungen in Ammon scheidet sich schon beim freiwilligen Verdunsten, noch leichter beim Erwärmen, fast alles Angelin, völlig ammonfrei, gewöhnlich in Form grosser Büschel ab, während die Lösungen in fixen Alkalien, selbst bei sehr starker Concentration, wenn sie nicht einen zu grossen Ueberschuss von Angelin enthalten, nichts von demselben abscheiden. In Auflösungen kohlensaurer Alkalien ist dasselbe gleichfalls völlig löslich, so wie es anch in Lösungen ätzender alkalischer Erden sich ziemlich leicht aufzulösen vermag. Alle Lösungen in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten scheiden, wenn sie mit überschüssigem Angelin erwärmt worden waren, beim Erkalten einen Theil des überschüssigen Angelins wieder ab.

An und für sich einer Temperatur von 100—150° C. ausgesetzt, verliert reines lufttrockenes Angelin nichts an Gewicht. Bei höherer Temperatur schmilzt es anfangs zu einer schwach gelblich gefärbten, balsamartig zähen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei fortgesetzter Temperaturerhöhung verflüchtigt es sich endlich, scheinbar ohne Zersetzung unter Verbreitung eines nicht unangenehm aromatischen Gernches, vollständig. Wird das Erhitzen in einem Kölbchen vorgenommen, so sammelt sich an den kälteren Stellen des Kölbchenhalses ein dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Destillat, das nach dem Erkalten zn einer weissen deutlich krystallinischen Masse erstarrt. Da diesem Körper wesentlich verschiedene Eigenschaften zukommen, so

muss derselbe ein Zersetzungsproduct des Angelins, und dieses somit nicht unzersetzt flüchtig sein. Beim raschen Erhitzen, etwa auf einem Platinblech, findet unter starker Braunfärbung und unter Bildung brennbarer Dämpfe, eine theilweise Ausscheidung von Kohle statt. Gleichzeitig tritt ein deutlicher Geruch nach verbranntem Horn auf. Die qualitative Analyse erweist neben Kohlenstoff und Wasserstoff einen Gehalt an Stickstoff. Zur Elementaranalyse wurden einzelne Partien der Substanz auf verschiedene Weise gereinigt, und nach dem Trocknen im Kohlensäurestrome einzeln verbrannt. Die Verbrennungen wurden mittelst Kupferoxyd und unter Zusatz von etwas chromsaurem Kali (?) bei vorgelegtem metallischen Kupfer, die Stickstoffbestimmungen, gleichfalls an Substanzen von verschiedener Darstellung, nach der Varrentrapp-Will'schen Methode ausgeführt.

Den bei der Analyse erhaltenen Zahlen entspricht als einfachster Ausdruck die Formel: $\text{Ȼ}_{10}\text{H}_{13}\text{N}\Theta_3$.

	Ber.		Gef.				
			I.	II.	III.	IV.	im Mittel
Ȼ_{10}	120	61,54	61,63	61,43	61,64	61,37	61,51
H_{13}	13	6,66	6,81	6,84	6,81	6,78	6,81
N	14	7,18	7,34	7,24	7,22	—	7,26
Θ_3	48	24,62	24,22	24,49	24,33	—	24,42
	195	100,00	100,00	100,00	100,00	—	100,00

$\text{Ȼ}_{10}\text{H}_{13}\text{N}\Theta_3(\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_8)$ ist die Formel des mit dem Tyrosin homologen und von diesem um $\text{Ȼ}\text{H}_2$ verschiedenen Ratanhin.

Aus den Ergebnissen meiner Analysen lässt sich mit Berücksichtigung des im Vorhergehenden erörterten Verhaltens, mit grösster Wahrscheinlichkeit der Schluss ziehen, dass das von Herrn Dr. Th. Peckolt dargestellte, Angelin genannte, Product aus dem Harze von *Ferreira spectabilis* seiner Hauptmasse nach, mit dem von Herrn Dr. Emil Ruge*) aus dem amerikanischen Ratanhia-Extracte dargestellten und Ratanhin genannten Körper identisch ist. Es ist an der Identität beider um so weniger zu zweifeln als dem sogenannten Angelin auch

*) Dr. Em. Ruge, „über das Ratanhin." S. Vierteljahrschr. der naturforsch. Gesellsch. in Zürich, VI. Jahrg.; dies. Journ. 96, 106.

das von Ruge, als für Ratanhin charakteristisch bezeichnete Verhalten gegen Salpetersäure, so wie gegen salpetersaures Quecksilberoxyd zukommt, wie es denn auch die dem Ratanhin, gemeinschaftlich mit dem Tyrosin zukommende Reaction (Violettfärbung der nach dem Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und nachheriger Neutralisation mit kohlensaurem Baryt erhaltenen Flüssigkeit durch Eisenchlorid) zeigt. Besonders schön und deutlich erhielt ich zu wiederholten Malen die Reaction mit Salpetersäure *) und ich kann dieselbe gleich Dr. Ruge als eine in hohem Grade empfindliche bezeichnen. Das Vorkommen des Ratanhins würde demnach nicht blos an das amerikanische Ratanhiaextract (beziehungsweise vielleicht auch einzelner Theile von *Krameria triandra* R. et P.) **) gebunden sein und es ist dies um so beachtenswerther, als wir sonach in dem genannten Harze um ein schätzenswerthes Material zur Darstellung dieses, sowohl in wissenschaftlicher Beziehung höchst interessanten, als auch vielleicht für den Arzneischatz wichtigen ***) Körpers, reicher geworden sind. Ob das Ratanhin nun, sich ausser in dem genannten Harze auch vielleicht in einzelnen Theilen der

*) Die Reaction ist folgende: Versetzt man Angelin, welches mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt wurde, mit nicht zu viel verdünnter Salpetersäure und kocht längere Zeit, so tritt anfänglich eine deutlich rosenrothe allmählich ins Rubinrothe übergehende Färbung der Flüssigkeit auf, die endlich bei lange fortgesetztem Kochen durch Violett in Blau übergeht. Bei Zusatz von zu viel Salpetersäure tritt dagegen nur Grünfärbung oder endlich eine braune Färbung ein. Sämmtliche so erhaltenen, gefärbten Flüssigkeiten (mit Ausnahme der durch Salpetersäureüberschuss braungefärbten) zeigen eine prächtig rothe Fluorescenz.

**) Die Thatsache, dass einzelne Kino-Sorten, die mehr oder weniger alle von Pflanzen aus der Familie der *Dalbergieae* stammen, zur Verfälschung oder als Surrogate des Ratanhiaextracts verwendet werden, dürfte geeignet sein, Aufklärung darüber zu verschaffen, warum gerade blos im käuflichen Ratanhiaextracte das Ratanhin nachgewiesen wurde, während es in der Ratanhiawurzel nicht aufgefunden werden konnte.

***) Herr Prof. Dr. J. Maschka, hier, hat es mit dankenswerther Bereitwilligkeit übernommen, Versuche über die physiologische Wirkung des Angelins anzustellen und möglicher Weise auch die Vornahme therapeutischer Versuche einzuleiten.

Stammpflanze findet, sowie ob es wirklich Bestandtheile des unveränderten Harzes, und nicht etwa durch eine, sei es freiwillig oder durch Einwirkung von Agentien eingetretene Zersetzung, eines vielleicht leicht veränderlichen Bestandtheils des Harzes, erst entstanden ist, darüber muss die Entscheidung weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

XV.

Ueber die Acetonsäure.

Nachdem Dr. Morkownikoff die Identität der Isobuttersäure mit Frankland's Dimethoxalsäure festgestellt hatte, suchte er auch nachzuweisen, dass diese beiden mit der ihnen isomeren Acetonsäure einerlei seien. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 339.)

Die letztere stellte er nach Städeler's Verfahren mit einigen Abänderungen dar: Aceton, Blausäure und verdünnte Salzsäure wurden, nach dreiwöchentlichem Stehen, 3 Tage mit aufsteigendem Kühlrohr gekocht, im Wasserbad eingedampft und mehrmals mit Aether ausgezogen. Das vom Aether befreite Extract stellte eine gelbliche saure Flüssigkeit dar, enthaltend Acetonsäure, Ameisensäure, Salzsäure und ein wenig Blausäure.

Nach weiterem Eindampfen wurde mit viel Wasser verdünnt, kochend mit kohlensaurem Zink neutralisirt und filtrirt; das Filtrat gab beim Verdunsten zuerst das acetonsaure Zink. Dieses wurde mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit heissem übergossen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Im Filtrat erstarrte nach einiger Zeit die Säure zu einem Krystallbrei langer Nadeln, die getrocknet der Sublimation unterworfen wurden.

Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und schiesst aus letzterem in sternförmig gruppirten kleinen Nadeln an. Diese ziehen Wasser aus der Luft an und verändern damit ihren Schmelzpunkt so wie die Leichtigkeit ihrer Sublimation. Daher rühren wohl die abwei-

chenden Angaben Städeler's über die Nichtsublimirbarkeit der Säure. Denn nur die ganz trockne Säure sublimirt schon bei 50° in langen harten Nadeln von 79° C. Schmelzpunkt. Erhitzt man schnell über den Schmelzpunkt, so zieht sich die Flüssigkeit an den Gefässwänden in die Höhe und erstarrt krystallinisch, ohne zu sublimiren.

Die leichte Flüchtigkeit der Säure mag wohl der Grund sein, dass manchen Chemikern, die zur Trockne verdampften, die Darstellung der Säure nicht gelang.

Das obige Verhalten ist also das der Oxyisobuttersäure und damit stimmt auch das der beiden Zinksalze überein. Das schwerlösliche acetonsaure Zink krystallisirt in kleinen sechsseitigen Blättchen, welche bei 100° C. 11,65 (berechnet 11,74) Wasser = H_2O verlieren und 24,59 Zink (berechnet 24,04) enthalten.

Es ist demnach Identität vorhanden zwischen Oxyisobuttersäure, Dimethoxalsäure und Acetonsäure.

Die Entstehung der Acetonsäure interpretirt sich so:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} CO + HCy = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ Cy \end{matrix}\right\} COH$$

und sie ist analog der Bildung des Pseudopropylalkohols aus Aceton und Wasserstoff

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} CO}_{\text{Aceton}} + 2H = \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} COH.}_{\text{Pseudopropylalkohol}}$$

Dieser Cyanalkohol aber wird durch Wasser und Salzsäure in Ammoniak und die entsprechende Säure verwandelt und diese ist Oxyisobuttersäure

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} COHCy + 2H_2O + HCl = NH_4Cl + \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} COHCOOH.}_{\text{Oxyisobuttersäure}}$$

Der Vf. nennt sie die normale, weil sie mittelst Vertretung des Wasserstoffs durch Hydroxyl im Radical einatomiger Säuren, ganz entsprechend der normalen Bildungsweise der Oxysäuren, entsteht.

Der Vf. knüpft daran Erörterungen über den gegenseiti-

gen Einfluss der Elementaratome, die ein Molekül bilden, auf den chemischen Charakter eines jeden von ihnen, rücksichtlich deren wir auf das Original verweisen.

XVI.

Notizen.

1) Tartronsäure aus Traubenzucker.

Die Reductionsproducte des Traubenzuckers in alkalischer Lösung durch Kupferoxyd bezeichnete vor einigen Jahren Reichardt als aus einem dextrinartigen Gnmmi und einer neuen Säure, $C_6H_5O_{10}$, bestehend. Die unwahrscheinliche Zusammensetzung der letzteren veranlasste Claus zu Versuchen über diesen Gegenstand, deren Ergebniss Folgendes ist (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 114).

Frisch gefälltes und von Schwefelsäure frei gewaschenes Kupferoxyd mit Traubenzucker nnd successive geringen Mengen Kalilauge 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, liefert eine rothe Lösung, die mit Essigsäure angesäuert und mit Bleizucker gefällt, einen weissen Niederschlag giebt. Dieser wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat, bei höchstens 40° C. von HS befreit, mit Ammoniak neutralisirt und durch Chlorcalcium oder Chlorbaryum gefällt.

Das Kalksalz enthält 35,8 p.C. Kalk, das Barytsalz 59,7 p.C. Baryt. Diese Zahlen entsprechen denen der betreffenden tartron- (oxymalon-) sauren Salze: $C_6H_2O_8\dot{C}a_2$ und $C_6H_2O_8\dot{B}a_2$. Die Differenzen mit Reichardt's Analysen erklären sich daraus, dass Letzterer sein im Exsiccator getrocknetes Barytsalz für wasserfrei annahm, während es nach dem Vf. dann noch 8 p.C. verliert, ohne sich zu zersetzen.

Die freie Säure kann nicht aus einem der Salze durch Schwefelsäure abgeschieden, mittelst Verdunstens gewonnen werden, weil sie sich zersetzt. Aber durch Aether kann man sie in geringer Menge ausschütteln und dann liefert sie prismatische, in Wasser und Alkohol zerfliessende Krystalle, die in Wasser gekocht und zur Krystallisation verdampft werden können.

Die Tartronsäure ist aber nur ein Nebenproduct bei jener Reduction des Zuckers. Es entstehen ausserdem Ameisensäure, manchmal Oxalsäure, vielleicht auch Essigsäure, und da nach Reichardt auch Gummi sich bildet, so ist der Oxydationsprocess ein sehr verwickelter und bedarf weiteren Studiums.

[Schon vor langen Jahren beschäftigte sich E. Mitscherlich mit der Untersuchung desselben Gegenstandes, ohne zu erspriesslichem Resultat zu kommen. Da er stets in Wasserbadwärme reducirte, bekam er eine Flüssigkeit, die, wie ich zu sehen Gelegenheit hatte, bräunlich gelb gefärbt war und nie mit Baryt- oder Kalisalzen einen Niederschlag gab.

W.]

---

2) Einige Eigenschaften des Rhodanammoniums.

Von diesem Salz, welches in dem zu landwirthschaftlichen Zwecken aus den Gaswässern jetzt bereiteten schwefelsauren Ammoniak bis zu der ansehnlichen Menge von 75 p.C. oft enthalten ist, hat Phipson einige anscheinend weniger bekannte oder betonte Eigenschaften studirt (Chem. News 1868, No. 457, p. 109).

Bekanntlich löst sich das reine Salz in Wasser und Alkohol sehr reichlich und bei dieser Lösung findet ungewöhnliche Temperaturerniedrigung statt. Als 500 Grm. Salz mit $^1/_2$ Liter Wasser von 96° C. übergossen und das Ganze umgerührt wurde, sank die Temperatur schnell auf — 2°. — Eben so auffällig ist die Wärmeentwickelung beim Krystallisiren. Wenn aus der gesättigten Lösung ein grosser Krystall anschiesst, so werden die kleinen in seiner Umgebung gelöst in Folge der entstehenden Wärme und eine Reihenfolge schneller Strömungen macht sich in der Flüssigkeit wie an deren Oberfläche bemerklich.

Aus der wässerigen Lösung erhält man nicht blos die bekannten Tafeln, sondern auch, wenn sie weniger concentrirt sind, lange rechtwinklige Prismen.

Die weingeistige Lösung zeigt in hohem Grade das Phänomen der Uebersättigung.

Durch Jod oder Brom wird die gelbe Verbindung, die

man Schwefelcyan nennt, abgeschieden. Sie ist unlöslich in Alkohol, löslich in Schwefelsäure. Bekanntlich bildet sie sich auch bei Einwirkung des Chlors, aber nur in concentrirten Lösungen, in verdünnten wandelt sie den Schwefel in Schwefelsäure um. Der Vf. hat das sogenannte Schwefelcyan analysirt und ist im Widerspruch gegen Gerhardt zu demselben Resultat wie Völckel gekommen. Darnach entspricht es der Formel $C_8H_2N_4S_8O$ (die alten Atomgew. genommen $C = 6$, $O = 8$ etc.).

---

3) Ueber Diamidbenzol.

Entsprechend dem aus der Pikrinsäure entstehenden Triamidbenzol (Pikramin) hat Dr. F. Gauhe aus der Dinitrophenylsäure das Diamidbenzol dargestellt (Ann. d. Chem. u. Pharm. 147, 66).

Die zu den Versuchen erforderliche Säure gewann der Vf. nach einem einfachen und sehr ausgiebigen von Kolbe angegebenen Verfahren. Es wird krystallisirte Phenylsäure, mit ihrem 10fachen Gewicht Wasser vermischt, in einem geräumigen Kolben mit dem $5^1/_2$fachen Gewicht Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. geschüttelt und ein wenig erwärmt, bis Gasentwickelung eingetreten ist. Nachdem sich die Reaction von selbst beendet hat, erscheinen beim Erkalten braungelbe Krystalle, die man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Sie sind die gewünschte Verbindung.

Zur Bereitung des Diamidbenzols wurden 11 Grm. der Säure in 100 Grm. Wasser gekocht sammt dem geschmolzenen ungelösten Antheil auf 120 Grm. Jodphosphor gegossen, der aus 100 Grm. Jod und 20 Grm. Phosphor bestand. Die Flüssigkeit kam ins Sieden, entwickelte Jodwasserstoff, dann Phosphorwasserstoff und erstarrte bald zu einem Brei weisser Krystallnadeln, die mit Aetherweingeist gewaschen und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden. Sie bestanden aus jodwasserstoffsaurem Diamidbenzol, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2J_2$.

Das *neutrale Sulfat*, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O_2 . S_2O_6 + 4\dot{H}$, krystallisirt

in prachtvollen rhombischen Tafeln, die im Exsiccator 1 At. $\dot{H}$ verlieren.

Die *salzsaure* Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$, krystallisirt in glänzenden farblosen Nadeln.

Alle diese Salze sind wenig beständig und zersetzen sich an der Luft allmählich. Sie gehen mit neutralem Kalibichromat oder Eisenchlorid dunkelrothe Lösungen, die an der Luft nachher braune Flocken abscheiden.

Die Base lässt sich durch Alkali nicht frei machen, ohne sofort sich zu zersetzen. Dies unterscheidet dieselbe von den ihr isomeren beiden Phenylendiaminen, die bekanntlich sehr beständig sind.

---

4) Verbindung des Phenylhydrats mit Kohlensäure.

Barth liess durch poröse Stoffe Phenol aufsaugen und brachte dieselben in eine Natterer'sche Flasche, in welcher er Kohlensäure flüssig machte, so dass die Flasche etwa zur Hälfte damit gefüllt war. Nach mehreren Tagen war der Phenylalkohol in eine Krystallmasse verwandelt, welche das Ansehen der würfelförmigen Aggregate von Steinsalz hatte. Diese Krystalle enthielten Kohlensäure, schmolzen unter Zersetzung bei 27° an der Luft und wurden bisweilen durch die entweichende Kohlensäure zersprengt. Beim Anhauchen überzogen sie sich mit einem leichten Schaum. Ob die Krystalle wirklich dem regulären System angehören, lässt der Vf. dahin gestellt sein.

Die Versuche, den Gehalt an Kohlensäure zu ermitteln, gaben natürlich sehr abweichende Resultate. Das häufigste Ergebniss war 5—5½ p.C. Kohlensäure, was einer Verbindung von $8\mathrm{C}_6H_6\mathrm{O} + \mathrm{CO}_2$ (5,4 p.C.) entspricht.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. 148, 50.)

Fig. 1.

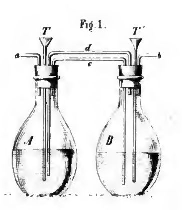
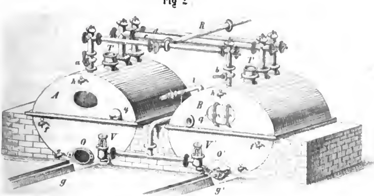
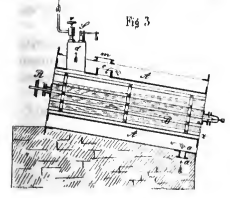


Fig. 2



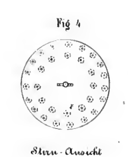
Schwefel-Ausfall-Apparat
1/34 nat. Grösse

Fig. 3



Längen-Durchschnitt

Fig. 4



Stirn-Ansicht

Lith. v. J. F. Schreiber, Esslingen.

XVII.

Ueber das Auswaschen der Niederschläge.

Die Methoden, welche über diese Operation Bunsen (Ann. d. Chem. u. Pharm. 148, 269) veröffentlicht, sind so überaus beachtenswerth, dass man mit Recht sagen kann: die analytischen Arbeiten gewinnen von nun an ein ganz anderes Ansehen. Wozu man bisher beim Filtriren und Auswaschen Stunden und Tage an Zeit gebrauchte, das lässt sich jetzt in Minuten und Stunden ausführen.

Directe Versuche lehrten, dass unter sonst gleichen Umständen die Schnelligkeit des Filtrirens nur von dem Druckunterschied abhängt, welcher zwischen der unteren und oberen Fläche der filtrirenden Flüssigkeit obwaltet, insonderheit wenn das Filter aus einer sehr festen Substanz (z. B. Bimsteinplatten) besteht, deren Poren durch Druck und andere Einflüsse nicht verändert werden. Verglichen mit der gewöhnlichen Art des Filtrirens kann bei Herstellung der Druckdifferenz bis auf Höhe 1 Atmosphäre die Zeit des Filtrirens um das 100fache und darüber abgekürzt werden.

Um nun eine praktische Anwendung von dieser Thatsache zu machen, muss der Trichter, auf welchem filtrirt wird, in einem luftdicht verschlossenen Gefäss stehen und der Raum unter der Trichterspitze evacuirt werden, während das Filter luftdicht an den Trichterwänden anliegt. Die Evacuation bewerkstelligt der Vf. nicht durch eine der gewöhnlichen Luftpumpen, auch nicht der Quecksilberpumpe, denn diese würden unbrauchbar sein, sobald es sich um Filtration von Lösungen mit Chlor-, Schwefelwasserstoff- und Ammoniak-Gehalt handelte, sondern durch eine der Sprengel'schen im Princip ähnliche Wasserluftpumpe, die in den mit Wasserleitung versehenen Laboratorien ziemlich leicht und ohne grosse Kosten (8 Thlr.) herstellbar ist. Es gehört dazu eine circa 36 Fuss tiefe Senkgrube, in welche das Bleirohr abführt, durch welches das die Evacuation bewirkende Wasser abfliesst.

Eines der wesentlichsten Erfordernisse ist die Herstellung eines Filters, welches dicht schliesst und dem Druck

einer Atmosphäre widersteht ohne zu zerreissen. Dies erreicht der Vf. dadurch, dass er in einen sehr glatten Trichter (mit Wänden von 60°) einen aus Platinblech geschnittenen kleineren Trichter genau einpasst. Dieser nimmt das Papierfilter auf, welches angefeuchtet und mit dem Finger von Luftblasen befreit wird. Der Platintrichter hat in seiner Spitze keine Oeffnung, sondern ist durch einen Einschnitt von den Sehnenmittelpunkt des Kreissegments, welches das angewandte Blech bildete, bis nach dem Mittelpunkt an einer Seite offen, und an dieser liegt der eine Lappen des Schnittes über dem andern, indem man die Weite des Platintrichters genau der des Trichters anpasst. Um dies recht accurat machen zu können, fertigt man sich einen massiven Gypskegel vom Inhalt des Glastrichters und um diesen einen Hohlkegel aus Gyps, in welchen letzteren das Platinblech mit Hülfe des ersteren eingedrückt wird.

Das Filtriren geschieht in einen Kolben hinein, der starkwandig genug ist, um dem Druck der Luft von aussen widerstehen zu können. Er trägt einen doppelt durchbohrten Kautschuckpfropfen, durch dessen eine Oeffnung die Spitze des Glastrichters einige Zoll in das Gefäss hineinragt, während in der anderen Oeffnung ein rechtwinklig gebogenes beiderseits offenes Glasrohr steckt, dessen äusseres Ende mittelst eines dickwandigen Kautschluckschlauchs mit dem zur Evacuationsvorrichtung gehörigen Glasrohr in Verbindung gebracht wird.

Durch diese Beschreibung sollen blosse Andeutungen gegeben werden, die erst verständlich sind, wenn man die Original-Abhandlung mit den dazu gehörigen Zeichnungen vergleicht und wir verweisen daher auf diese.

Die Resultate, welche der Vf. mittelst dieser Methode erzielt hat und die wir im Einzelnen nicht wiedergeben wollen, sind in der That schlagend und wir führen nur einige derselben an.

Bekanntlich sind die schleimigen und voluminösen Niederschläge der Sesquioxydhydrate besonders schwer zu filtriren und auszuwaschen. Der Vf. hat daher unter ihnen den schlimmsten, das Chromoxydhydrat, gewählt, um den Con-

trast mit dem alten Verfahren ins Licht zu stellen. Eine Lösung, welche 0,244 Grm. wasserfreies Chromoxyd enthielt, wurde mit Ammoniak gefällt und auf dem Filter auszuwaschen versucht, aber schon beim dritten Aufguss lief das Waschwasser trübe durch, als darauf eine andere Probe mit Decantiren gemacht wurde, erforderte das Auswaschen 108 Min. Zeit und lieferte 1050 C.C. Filtrat und 0,2458 Grm. $\ddot{\bar{C}}$r. Eine andere Probe der Art forderte 180 Min. Zeit und lieferte 0,2443 Grm. $\ddot{\bar{C}}$r und 1750 C.C. Filtrat. Dagegen nach dem neuen Verfahren filtrirten 17 C.C. Flüssigkeit mit Niederschlag, die einmal mit 26 C.C. Wasser gewaschen wurden, 39 C.C. Filtrat, 0,2439 Grm. $\ddot{\bar{C}}$r und beanspruchten in Summa 14 Min. unter einem Druck von 0,530 M. Quecksilberhöhe.

Abgerechnet die Zeitersparniss und das richtigere Gewichts-Ergebniss des Niederschlags stellt sich aber auch ferner eine grössere Leichtigkeit und Schnelligkeit beim Weiterbehandeln des Filterrückstands heraus. Derselbe ist, wenn die Pumpe nur 2—5 Min. nach dem letzten Ablauf gewirkt hat, so trocken, dass das Filter sofort verbrannt werden kann, was beim Chromoxyd im Wasserbad 5 Stunden dauert. Und das Filter verbrennt ohne Flamme, Rauch oder Funkensprühen. Ein weiterer Vortheil ist die Beschaffenheit des Filterrückstands: derselbe ist zu einer dünnen Lage zusammengepresst, dicht und von Sprüngen durchzogen und frei von den Papierfasern, die beim alten Verfahren so häufig in Folge des Auswaschens mit der Spritzflasche hineingelangen und nicht selten die Wiederausfällung eines in Säure gelösten Niederschlags durch Alkali verhindern.

Ganz unersetzliche Dienste leistet die Wasserluftpumpe bei Scheidung krystallinischer Niederschläge aus syrupsdicken Mutterlaugen (Honigzucker, Chromsäure aus schwefelsaurer Lösung etc.) mittelst Bimsteinfilter.

Endlich empfiehlt der Vf. in Ermangelung der obigen Vorrichtung einen einfachen Ersatz in der Verbindung zweier etwa 4 Liter fassenden Flaschen, die unten mit einem Tubulus und Hahn versehen und durch einen langen Kautschuckschlauch von Tubulus zu Tubulus in Verbindung stehen. Die

eine davon steht möglichst hoch und ist mit ihrem Hals der Filtrirkolben verknüpft, die andere auf dem Fussboden. Ist letztere voll, so vertauscht man die Stellung beider.

XVIII.

Gewinnung des Zinks auf nassem Wege.

Die bei der gegenwärtigen Methode der Verhüttung und der immer grösser werdenden Armuth der oberschlesischen Zinkerze von Jahr zu Jahr wachsenden Schwierigkeiten einer vortheihaften Zugutemachung haben O. Jungkann veranlasst, Proben mit den Erzen behufs der Extraction des Zinks auf nassem Wege zu machen und deren Resultate mitzutheilen (Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preuss. Staate. 15, 4).

Das Haupterz der oberschlesischen Zinklager ist bekanntlich kohlensaures Zinkoxyd, welches im Galmei mit Eisenoxyd, Sand und Thon gemischt ist, in den ärmeren Sorten kommen auch Beimengungen von Kalk und Magnesia bis zu 7 p.C. vor.

Die durch die Natur des Erzes bedingte Aufbereitungsweise bringt es mit sich, dass eine grosse Menge desselben in Gestalt eines durch Schlämmen gewonnenen feinen Schliechs erhalten wird, der für die übliche Methode der Verhüttung unbrauchbar ist, aber gerade für die Extraction auf nassem Wege sich eignen würde.

Es lag nun nahe, zu dieser Extraction zunächst das Ammoniak in Anwendung zu bringen. Indessen lehrten wenige Versuche, dass sich dieses nicht eigne, theils wegen der zu geringen Löslichkeit des Zinkoxyds in Ammoniak, theils wegen des zu hohen Preises des letzteren, namentlich wegen des starken Verlustes an wiederzugewinnendem Ammoniak, welches der Thon unauswaschbar fest hielt, und durch unvermeidliche Verdunstung verloren ging.

Eine zweite Versuchsreihe betraf die Verwendung des Salmiaks, beruhend auf dem Princip: $\dot{Zn} + 2NH_4Cl = \dot{N}H_4 + (ZnCl + NH_4Cl)$, Ausscheidung des krystallisirten Doppel-

salzes und Kochen der Krystalle mit Wasser, wodurch es in $ZnCl + \dot{Z}n_3\dot{H}_2$ übergeht, das Endproduct dieses Processes. Auch dieses Verfahren zeigt sich durchaus unwirthschaftlich. Zwar absorbirte es auf je 4 Aeq. Zink nur 1 Aeq. Chlor, aber auch hier fand von Seiten des Thons eine starke Verschluckung von Ammoniak statt und die neuen Extractionslaugen mussten den Verlust ersetzt erhalten.

Die dritte Probereihe wurde mit Salzsäure angestellt. Man behandelte die Schlieche mit einer dem vorhandenen Zinkgehalt entsprechenden Menge verdünnter Salzsäure, fällte das mit in Lösung gegangene Eisenoxyd durch gerösteten Galmei und erhielt, wenn nur kein Kalk und Magnesia anwesend waren, eine Lösung von Chlorzink, aus welcher durch Kalkmilch ein ziemlich reines Zinkoxyd fiel, aber nicht rein genug von Eisenoxyd, um als Zinkweiss unverwerfliche Handelswaare zu sein. Man suchte eine Verbesserung darin, dass die Zinklösung vor ihrer Fällung durch Zinkoxyd mit Chlor behandelt wurde, um das Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, ehe die Behandlung mit Zinkoxyd begann; doch nicht mit günstigem Erfolg. Aber gesetzt, es gelänge dies, so scheitert die Anwendbarkeit des Verfahrens an dem noch zu hohen Preis der Salzsäure und an der weitaus ungenügenden Menge derselben, welche sämmtliche Fabriken Schlesiens und der benachbarten österreichischen Districte bis jetzt erzeugen.

Die vierte Versuchsreihe endlich, welche Aussicht auf praktische Anwendung gewährt, war die Extraction mit Chlorcalciumlösung. Sie gründete sich auf die Umsetzung:
$\dot{Z}n\ddot{C} + CaCl = ZnCl + \dot{C}a\ddot{C}$ und $ZnCl + \dot{C}a\dot{H} = \dot{Z}n\dot{H} + CaCl$.

Die Proben, welche der Vf. mit einem Schliech von 4—10 p.C. Zinkgehalt und mit Stückengalmei von 20 und 27 p.C. anstellte, ergaben das Resultat, dass bei starker Concentration und starkem Ueberschuss der Chlorcalciumlösung in einer der Siedhitze nahen Temperatur die Ausziehung der Erze am vortheilhaftesten gelingt.

Eine Schwierigkeit und ein Nachtheil liegen in der Unmöglichkeit, die Rückstände völlig auszuwaschen von der Chlorcalciumlauge. Dies ist aber eine *cura posterior*, welche von der Frage nach dem Preis des Chlorcalciums abhängt.

Schon bei der Anwendung des jetzt im Handel beziehbaren Chlorcalciums ist unter gewissen Voraussetzungen die Extraction vortheilhaft, wenn man aber annimmt, dass der in so grossen Mengen in Stassfurth gewonnene Tachhydrit eben so gut wie Chlorcalcium wirkt, so steht das Extractionsmaterial billig zur Verfügung.

Der Vf. giebt eine genaue Disposition über eine solche Extractionsanlage und eine Kostenberechnung, aus welcher hervorgeht, dass die ärmeren Erze bis zu 10 p.C. Zinkgehalt vortheilhafter durch Extraction und nachmalige Reduction im Ofen zu Gute zu machen seien, als durch directe Verhüttung.

XIX.

Die Sulfate des Antimonoxyds.

Ueber diese nur wenig untersuchten Salze hat Dexter neue Versuche angestellt und zwar in ähnlicher Weise wie Peligot, aber mit etwas verschiedenem Ergebniss (Sill. Am. Journ. [2] 45, Nr. 136, 78).

In einem für die Analyse geeigneten, hinlänglich reinen und krystallinischen Zustand erhielt der Vf. das neutrale Sulfat, welches Peligot nicht darzustellen vermochte, ferner einige basische Salze, die auch schon von Brandes angeführt werden. Alle lösen sich leicht in Salzsäure und werden, bis auf eine Ausnahme, durch Wasser zersetzt. Nach vorgängigem Zusatz von Weinsäure lässt sich die Lösung stark verdünnen, ohne Niederschlag zu geben, und dies benutzte der Vf. für die Analyse. Er fällte nämlich zuerst das Antimonoxyd mittelst Schwefelwasserstoffs, dann die Schwefelsäure durch Barytsalz.

Die Bereitung der in Rede stehenden Salze gelingt leicht, wenn Antimonoxyd oder Algarothpulver mit verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht wird, bis letztere ihr Wasser abgegeben hat. Je nach der Länge des Kochens kann man das eine oder andere Salz oder Gemische mehrerer erhalten.

Das *neutrale Sulfat*, $\ddot{S}b\ddot{S}_3$, scheidet sich aus concentrirter Schwefelsäure beim Erkalten in dünnen Nadeln und in solcher Menge aus, dass die Flüssigkeit ein Brei wird. Die Krystalle sind lange 4seitige Prismen mit Zuspitzungsflächen (schief rhombisch?), welche auf Thonplatten getrocknet dem Asbest ähnlich sind. Ihre Analyse ergab:

				Atomgew.	Ber.
$\ddot{S}b$	52,82	52,78	53,58	144,3	54,61
$\ddot{S}_3$	—	46,41	46,00	120	45,39
		99,19	99,58		

Man erhält dasselbe Salz, wenn in einem Tiegel Schwefelsäure und Antimonoxyd oder Algarothpulver vorsichtig bis zum Austreiben des Ueberschusses der Säure erhitzt werden, oder besser, wenn man in einer Glasretorte die überschüssige Säure langsam abdestillirt. Das resultirende Salz bildet eine zerreibliche krystallinische Masse.

Für dies Salz fand Brandes die Zusammensetzung 56,4 $\ddot{S}b$ und 43,2 $\ddot{S}$, dagegen Peligot $\ddot{S}b\left\{\begin{matrix}50,2\\44,3\end{matrix}\right.$ und $\ddot{S}\left\{\begin{matrix}51,9\\53,1\end{matrix}\right.$. Man sollte glauben, dass hier eine Vertauschung der Zahlen vorliegen möchte, denn die aus dem erhaltenen $Ba\ddot{S}$ berechnete Menge Schwefelsäure beträgt nicht 51,9, sondern 45,9 p.C. Jedenfalls sind die Schlussfolgerungen, welche der französische Chemiker darauf gründet, unberechtigt.

Die *basischen Salze.* Ausser denjenigen, in welchen 1 Aeq. Antimonoxyd mit 2, 1 und $^1/_2$ Aeq. Säure verbunden ist, scheinen noch Verbindungen dieser unter einander zu existiren. Für ihre Bildung ist der Verdünnungsgrad der Säure maassgebend.

Kocht man Antimonoxyd in einer mit ihrem gleichen Maass verdünnten Schwefelsäure längere Zeit, so wird die bis dahin trübe Flüssigkeit plötzlich klar und dann liegt auf dem Boden des Gefässes ein sandiges Pulver, aus flachen rhombischen Prismen bestehend. Wird dann das Kochen nur eine Minute fortgesetzt, so haben sich die Prismen in Oktaëder verwandelt, häufig aber findet man beiderlei vor und erst nach gehöriger Concentration werden die Oktaëder frei von der Beimengung des prismatischen Salzes.

Die etwas verzerrten Oktaëder mit gestreiften Flächen scheinen dem regulären System anzugehören und bestehen aus $\dddot{Sb}\ddot{S}_2$ (der Vf. nennt das Salz unpassender Weise Bisulfat). Sie scheinen wohl identisch zu sein mit Peligot's Salz welches dieser aus Antimonoxyd und rauchender Schwefelsäure gewann. In der That setzen sich aus der Lösung des Antimonoxyds in Schwefelsäurehydrat bei gewisser Concentration die basischen Salze aus der sauren Flüssigkeit ab, und es scheinen dieselben direct zu entstehen, wenn mässig erwärmte Schwefelsäure auf Antimonoxyd wirkt. Aber wenn erst Lösung eingetreten ist in höherer Temperatur, wobei das neutrale Salz entsteht, und man fügt nun Wasser hinzu, so erhält man beim Verdampfen keine oder nur sehr wenig Oktaëder. Zersetzt man das basische Salz mit Soda und behandelt das Oxyd mit verdünnter Schwefelsäure, so bilden sich die Oktaëder.

Die Prismen erhält man frei von Oktaëdern, wenn Antimonoxyd mit einer Säure nicht über 1,57 spec. Gew. gekocht wird; mit Säure von 1,554 spec. Gew. bildet das Product lauter Nadeln. Auf Thonplatten getrocknet besteht die Verbindung aus $\dddot{Sb}_3\ddot{S}_5\dot{H}$, was wahrscheinlich $= 2\dddot{Sb}\ddot{S}_2 + \dddot{Sb}\ddot{S} + \dot{H}$ ist.

			Ber.
$\dddot{Sb}$	66,97	67,17	67,75
$\ddot{S}$	31,42	31,39	30,86
$\dot{H}$ (Verlust) . . .	1,61	1,44	1,39

Die Krystalle sind 4seitige Prismen mit 2 oder 4flächiger Zuspitzung.

Die Mutterlauge davon setzt ein feines weisses Pulver ab, welches aus kleinen unregelmässigen Nadeln, $\dddot{Sb}\ddot{S} + \dot{H}$, besteht. Dies Salz erwähnt Brandes als wasserfrei, auf andere Art gewonnen.

Das Salz $\dddot{Sb}_2\ddot{S} + \dot{H}$ scheidet sich bei Verdünnung des neutralen Salzes mit Wasser als amorphes Pulver aus, welches beim Stehen mit der Flüssigkeit nach einigen Tagen zu Nadeln wird. Diese können mit heissem Wasser ausgewaschen werden, ohne ihre Form und Zusammensetzung zu ändern. Bei 100° verlieren sie 0,5 p.C., den Rest erst bei

240°. — Brandes fand in dem amorphen Salz 3 p.C. Wasser, Peligot beschreibt es als wasserfrei und als mit 2Ḣ darstellbar.

XX.

Mittheilungen.

Von

Dr. Theodor Petersen.

(Aus dem neunten Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde.)

1) Chrompicotit von Dun Mountain,
Neuseeland.

Die ausserordentliche Bedeutung, welche dem Olivinfels als tellurischem Gestein zukommt, ist erst in neuerer Zeit, besonders in Folge der schönen Arbeiten von Sandberger, zu erkennen möglich geworden. So hat dieser Forscher namentlich des Näheren ausgeführt*), dass Enstatit oder Bronzit, Chromdiopsid, Pyrop und Picotit ganz charakteristische Bestandtheile des Olivinfelses sind und dass auch die Serpentine, wenn sie die genannten Mineralien enthalten, mit aller Sicherheit auf Olivinfels zurückgeführt werden müssen.

Olivin wurde, abgesehen von den Meteoriten, in folgenden irdischen Gesteinen beobachtet:

1) Beigemengt dem Basalt, Dolerit, Anamesit, Andesit, Melaphyr, Augitporphyr, Porphyrit, Gabbro und Eklogit.

2) Eingelagert in Talkschiefer und körnigen Kalk.

3) Bruchstückweise eingeschlossen, offenbar aus grösserer Tiefe der Erde in Gesteinsfragmenten emporgehoben, im Basalt und Augitporphyr.

4) Umgewandelt als Serpentin.

Unter den aufgeführten typischen Beimengungen des Olivinfelses ist der Picotit von Damour, ein Chromspinell, früher unbekannt gewesen. Derselbe findet sich in den verschiedenen Olivinfelsarten, insbesondere auch in den schönen Varietäten, dem Lherzolith vom See Lherz in den Pyrenäen

*) N. Jahrb. f. Mineralogie 1866, p. 385.



und dem Dunit von Dun Mountain auf Neeseeland in nadelkopf- bis erbsengrossen Körnern, gewöhnlich abgerundeten Oktaëdern, eingewachsen. Die Härte wurde von Sandberger mehrmals zu 8 bestimmt, für das spec. Gew. fand Damour 4,08, während der verwandte Chromeisenstein die Härte 5,5 und das spec. Gew. 4,4—4,5 besitzt. Es liegen zwei Analysen von Picotit vor mit folgenden Zahlen:

	1.*) See Lherz in den Pyrenäen nach Damour**)	2.***) Hofheim in Unterfranken nach Hilger
Chromoxyd	8,06	7,23
Thonerde	56,46	53,93
Eisenoxyd	—	11,40
Eisenoxydul	25,10	3,85
Magnesia	10,38	23,59
	100,00	100,00

In dem Dunit von Dun Mountain ist der Picotit, wie bemerkt, in kleinen abgerundeten schwarzen Oktaëdern eingesprengt. Ausserdem wurde er in grösseren, derben, körnigen Massen mit golblichem Olivin, grünlichem Chromdiopsid und weissem Enstatit von Hochstetter in demselben Gebirge aufgefunden und wird jetzt zur Farbenfabrikation nach England ausgeführt. Von diesem Material wurde eine Probe der näheren Untersuchung unterzogen.

Das vorliegende Mineral zeigte in kleinen Körnchen ein spec. Gew. von 4,115 bei 20° C., ergab die Härte 8†) und lieferte ein braunes, sehr schwach magnetisches, auch in ganz concentrirten Säuren unlösliches Pulver von folgender Zusammensetzung:

Chromoxyd	56,54
Thonerde	12,13
Eisenoxydul	18,01
Manganoxydul	0,46
Kobaltoxydul, Nickeloxydul	Spuren
Magnesia	14,08
	101,22

*) Bullet. de la soc. géol. 1862, 29, 413.

**) Nach Abzug von 1,98 p.C. Kieselerde.

***) N. Jahrb. f. Mineralogie 1866, p. 399.

†) Herr v. Fritsch, welcher auf meine Bitte die Härte ebenfalls

Die vorstehenden Zahlen wurden in Gemeinschaft mit Herrn R. Senfter festgestellt.

Die auserlesenen und zerkleinerten Körner waren durch Digeriren mit concentrirter Salzsäure von allem Olivin befreit und einzelne Kryställchen von weissem Enstatit sorgfältig mit Hülfe der Lupe entfernt worden.

Die Aufschliessung des Picotits ist schwierig. Sie wurde vermittelst sauren schwefelsauren Kalis unter Zusatz von Salpeter und Soda bewerkstelligt; doch war dreimaliges Einschmelzen nothwendig. Die in alkalischer Auflösung befindliche Thonerde wurde durch salpetersaures Ammon abgeschieden, das darnach ausgebrachte Chromoxyd wiederholt auf seine Reinheit geprüft. Den in Wasser unlöslichen Theil der Schmelze löste man in Säure, schied Eisenoxyd und Thonerde ab und konnte im Uebrigen ausser Magnesia nicht blos Mangan bestimmen, sondern auch Kobalt und Nickel in der Boraxperle sehr deutlich erkennen.

Es unterscheidet sich demnach dieser Picotit von den beiden anderen untersuchten namentlich durch einen sehr hohen Chromgehalt, so hoch wie im Chromeisenstein, ja die Zusammensetzung ist sogar ganz dieselbe wie die von manchen Chromeisensteinen, deren spec. Gew. indessen 4,4—4,5 und deren Härte nur 5,5 beträgt. Ausserdem besitzt auch dieser Picotit den lebhaften fettglanzartigen Glasglanz, während Chromeisenstein matt halbmetallglänzend ist. Der von Breithaupt untersuchte Chromeisenstein von Grochau in Schlesien von der Härte 5,5, aber einem mittleren spec. Gew. von nur 4,08 und ziemlich hohem Thonerdegehalt ist offenbar, wie auch Sandberger*) bemerkt, ein Verbindungsglied zwischen Chromeisenstein und Picotit. Es müssen hinfort die Chromite sorgfältig gemustert werden, um die Picotite von denselben zu sondern. Auch der Spinell ist zuweilen chromhaltig und ebenso wird im Magneteisen häufig etwas Chromoxyd angetroffen.

Ich bezeichne den vorstehenden Picotit von Dun Moun-

probirte, fand, wie Sandberger und ich, den 8. Grad oder nur unbedeutend weniger.

*) N. Jahrb. f. Mineralogie 1866, p. 389.



tain als „Chrompicotit“ und denjenigen Typus, welchen Damour und Hilger untersuchten, als „Thonerdepicotit.“ Der Chrompicotit von Dun Mountain giebt natürlich in der Borax- und Phosphorsalzperle eine sehr starke Chromreaction, gerade wie der Picotit von Sete Cidades auf San Miguel, welch letzterer daher höchst wahrscheinlich auch Chrompicotit ist.

Bemerkenswerth ist das Vorhandensein von Nickel und Kobalt im Neuseeländer Picotit. Die Reaction war so deutlich, dass beide wohl zu bestimmen gewesen wären, wenn mir mehr Material zu Gebote gestanden hätte. Nickelerze sind in serpentinischen Massen, welche aus Olivin entstanden sind, nicht selten, Nickel und wenig Kobalt werden regelmässig in den olivinreichen Meteoriten angetroffen — in mir von Herrn G. vom Rath gütigst mitgetheilten Stücken des Meteoriten von Pultusk vom 30. Januar d. J. konnte ich ebenfalls deutlich Kobalt neben Nickel constatiren —, ich habe ganz neuerdings geringe Spuren von Nickel und Kobalt auch im Basalt gefunden, man darf daher beide wohl als regelmässige, wenn auch kleine Gemengtheile des Olivins ansprechen.

Zur Vergleichung stelle ich noch die isomorphen, oktaëdrischen Mineralkörper $\dot{R}\dddot{\bar{R}}$ in einer Tabelle zusammen.

	Wesentliche Mischung	Härte	Spec. Gew.
Magneteisen . .	$\dot{Fe}\dddot{\bar{Fe}}$	5,5	5,0—5,2
Franklinit . . .	$\left.\begin{matrix}\dot{Zn}\\\dot{Fe}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\dddot{\bar{Fe}}\\\dddot{\bar{Mn}}\end{matrix}$	6,0	5,0—5,1
Chromeisen . .	$\left.\begin{matrix}\dot{Mg}\\\dot{Fe}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\dddot{\bar{Cr}}\\\dddot{\bar{Al}}\end{matrix}$	5,5	4,4—4,5
Picotit	$\left.\begin{matrix}\dot{Fe}\\\dot{Mg}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\dddot{\bar{Al}}\\\dddot{\bar{Cr}}\end{matrix}$	8,0	4,1—4,2
Spinell	$\left.\begin{matrix}\dot{Mg}\\\dot{Fe}\end{matrix}\right\}\dddot{\bar{Al}}$	8,0	3,5—3,8
Hercynit . . .	$\left.\begin{matrix}\dot{Fe}\\\dot{Mg}\end{matrix}\right\}\dddot{\bar{Al}}$	7,5	3,9—4,0
Gahnit	$\dot{Zn})\dddot{\bar{Al}}$	8,0	4,3—4,4
Kreittonit . . .	$\left.\begin{matrix}\dot{Zn}\\\dot{Fe}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\dddot{\bar{Al}}\\\dddot{\bar{Fe}}\end{matrix}$	7,5	4,5—4,8

2) Magnetkies von Auerbach.
Grossherzogthum Hessen.

Es ist nicht unbekannt, dass mehrere Magnetkiese einen Gehalt an Nickel aufzuweisen haben, so diejenigen von Modum in Norwegen, von Klefua in Schweden. Auch der in den Hornblendeschiefern des mittleren Schwarzwaldes ganz allgemein enthaltene Magnetkies wurde von Sandberger nickelführend befunden und ist für die Nickelvorkommnisse dortiger Gegend von hoher Bedeutung.

Von der Ueberzeugung ausgeheud, dass Kobalt und Nickel weit verbreitetere Körper sind, als man gewöhnlich glaubt, und nachdem es mir gelungen, Nickel in beträchtlicher Menge in einem tyrolischen Magneteisen nachzuweisen *), habe ich Nickel und Kobalt nunmehr auch in einem Magnetkiese der nächsten Nachbarschaft aufgefunden.

Der bei Auerbach an der Bergstrasse im Gneiss aufsetzende und über eine halbe Stunde nordöstlich bei einer durchschnittlichen Mächtigkeit von beiläufig 30 Fuss sich erstreckende Gang weissen krystallinischkörnigen Kalks erfreut sich längst besonderer Beachtung, sowohl von Seiten der Mineralogen als auch des Marmor bedürftigen Publikums. Der dem Gange anliegende Granit ist in ausgezeichneten Schriftgranit verwandelt. Mancherlei Mineralien werden hier angetroffen, besonders da, wo der Kalk mit dem Granit in Berührung tritt, namentlich, abgesehen von oftmals sehr schönem Kalkspath, Granat, insonderheit weisser Kalkgranat, Wollastonit, Idokras, Epidot, Turmalin, Titanit, Kupferkies und Buntkupfererz, Malachit und Kupferlasur, Bleiglanz und Arseneisen, Eisenkies und Magnetkies.

Der von mir näher untersuchte Magnetkies ist, gewöhnlich mit Eisenkies vorkommend, sowohl in kleinen Blättchen als auch in compacteren, derben Partien in dem körnigen Kalke sehr gewöhnlich.

Das analysirte Material von 4,583 spec. Gew. bei 15° C. erwies sich folgendermassen zusammengesetzt:

*) N. Jahrb. f. Mineralogie 1867, p. 837.

Schwefel	39,90
Eisen	59,39
Kobalt und Nickel . .	0,06
Mangan	Spur
Titan	0,17
	99,52

Kobalt konnte der geringen Menge wegen von Nickel nicht geschieden werden, die erblasene Löthrohrperle war aber entschieden diejenige des kobalthaltigen Nickels.

Hinsichtlich der Formel des Magnetkieses bemerke ich Folgendes. Sie wird gewöhnlich Fe_7S_8 geschrieben. Nach meinem Dafürhalten ist sie unzweifelhaft FeS, welche erfordert:

Schwefel	36,36
Eisen	63,64
	100,00

Allerdings wurde der Schwefelgehalt gewöhnlich zwischen 37 und 40 p.C. gefunden, also höher als FeS entspricht. Einmal aber ist der gewöhnliche Begleiter des Magnetkieses Eisenkies, FeS_2, mit doppelt so viel Schwefel, und meistens sind die beiden Sulfide nicht scharf von einander zu sondern; sodann verhält sich der hexagonale Magnetkies ganz analog dem hexagonalen Nickelkies oder Millerit, NiS. Auch der scharfsichtige Hausmann hielt Magnetkies für FeS, und neuerdings hat sich Kenngott ebendahin erklärt. Ebenso wird auch der Magnetkies der Meteoriten, von Reichenbach „Troïlit" getauft, schwerlich etwas Anderes sein als FeS und nicht Fe_7S_8. Manganblende, MnS, ist allerdings wie Zinkblende, ZnS, regulär, aber die Manganverbindungen nehmen überhaupt eine besondere Stellung ein, ich brauche nur den quadratischen Hausmannit, $\dot{M}n\ddot{M}n$, zu nennen. Dahingegen krystallisiren noch zwei andere Einfachschwefelmetalle, Covellin, CuS und Greenockit, CdS, ebenfalls hexagonal, die isomorphe Reihe ist daher:

Magnetkies	$\overset{\prime}{Fe}$
Millerit	$\overset{\prime}{Ni}$
Covellin (Kupferindig) *)	$\overset{\prime}{Cu}$
Greenockit	$\overset{\prime}{Cd}$

*) Kupferglanz $\overset{\prime}{Cu}$ ist dimorph, rhombisch und hexagonal (Breithaupt).

Ich stellte kürzlich an anderem Orte*) Magnetkies und Nickelkies als gleichartige Verbindungen neben einander, konnte aber bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen, besonders darauf zurückzukommen.

Endlich noch wenige Worte in Bezug auf die Trennung von Eisen, Kobalt und Nickel, wie ich sie gewöhnlich ausführe. Ich fälle mit Ammoniak in der Wärme. Das ausgefallene Eisenoxyd enthält, wenn Kobalt und Nickel anwesend sind, ein wenig Nickeloxyd, etwas mehr Kobaltoxyd. Um es frei davon zu erhalten, braucht es nur zwei-, höchstens dreimal in wenig Salzsäure aufgelöst und mit Ammoniak wieder niedergeschlagen zu werden, um die letzten Antheile von Kobalt und Nickel in ammoniakalischer Lösung zu haben und ein Eisenoxyd zu erhalten, welches keine Spur von Kobalt- oder Nickelreaction mehr giebt. Die Trennung vermittelst kohlensauren Baryts ist nicht so scharf und bequem.

---

3) Zur Kenntniss des Rothgiltigerzes.

Da nicht viele Untersuchungen von Rothgülden vorliegen, so lasse ich einige gelegentlich angestellte neben den bereits bekannten hier folgen. Die Analyse sowohl des lichten wie des dunklen Erzes wird leicht mit Schwefelkalium ausgeführt, womit, im Wasserbade digerirt, beide schon nach einigen Stunden völlig aufgeschlossen sind, wobei alles Antimon und Arsen in Lösung übergeführt ist. Die Schwefelbestimmung mag besonders vorgenommen werden.

Antimonsilberblende (dunkles Rothgülden).

Fahles dunkles Rothgülden von Andreasberg mit schwacher Arsenreaction ergab bei einer 1857 von mir ausgeführten Analyse, wobei Schwefelantimon und Schwefelarsen durch schwefligsaures Alkali geschieden wurden, folgende Zusammensetzung:

Schwefel	17,70
Antimon	22,35
Arsen	1,01
Silber	58,03
	99,09

*) Pogg. Ann. 134, 73.

Eine andere Analyse von dunklem Rothgülden nahm kürzlich Herr R. Senfter in meinem Laboratorium vor. Dieses, von Herrn Professor Sandberger mir übergebene Erz, von 5,90 spec. Gew., kam auf der Grube Wenzel bei Wolfach in Baden mit wenig cubischem Bleiglanz auf Kalk- und Bitterspath vor. Es ergab:

Schwefel	18,28
Antimon	24,81
Silber	57,01
	100,10

Die mir bekannten Analysen des dunklen Rothgüldens (mit 5,7—5,9 spec. Gew.) sind nunmehr folgende:

	Zacatexas, Mexico		Andreasberg, Harz		von Chili	Wolfach in Baden
	Boettger	Wöhler	Bonsdorf	Petersen	Field	Senfter
Schwefel . .	17,76	18,00	17,78	17,70	17,45	18,28
Antimon . .	24,59	21,80	23,26	22,35	23,16	24,81
Arsen	—	—	—	1,01	—	—
Silber . . .	57,45	60,20	58,96	58,03	59,01	57,01
	99,80	100,00	100,00	99,09	99,62	100,10

Die Formel $\overset{,}{A}g_3\overset{,,,}{S}b$ verlangt aber:

S_6 . .	96	17,77
Sb . .	122	22,28
Ag_3 . .	324	59,95
$\overset{,}{A}g_3\overset{,,,}{S}b$.	542	100,00

Arsensilberblende (lichtes Rothgülden).

H. Rose untersuchte lichtes Rothgülden von Joachimsthal in Sachsen und fand dafür 5,552 spec. Gew. und folgende Mischung:

Schwefel	19,51
Antimon	0,69
Arsen	15,09
Silber	64,67
	99,96

Von Field analysirtes Erz aus Chili bestand aus:

Schwefel	19,81
Arsen	15,12
Silber	64,88
	99,81

Eine andere schön carmoisinrothe Arsensilberblende von der Grube Sophie zu Wittichen in Baden, krystallisirt

$R_3 - 2R.R$, hier auf Speiskobalt oder auf Kalk- und Braunspath oder direct auf Granit, immer aber (wie auch zu Wolfach) unter den jüngsten Gangbildungen vorkommend, habe ich kürzlich untersucht *). Ich fand dafür folgende Zahlen:

Schwefel	20,16
Antimon	Spur
Arsen	15,57
Silber	63,38
	99,11

Die Formel $\acute{A}g_3\acute{\acute{\acute{A}}}s$ erfordert:

S_6	96	19,40
As	75	15,15
Ag_3	324	65,45
$\acute{A}g_3\acute{\acute{\acute{A}}}s$	495	100,00

Die fahle Antimonsilberblende von Andreasberg enthält nur sehr wenig Arsen (s. o.), dagegen reagirt das lichte Rothgülden von ebenda nicht auf Arsen **). Demnach erscheinen Antimon- und Arsensilberblende in ihrer chemischen Zusammensetzung ziemlich scharf von einander geschieden, da Mischungen von viel Arsen neben Antimon oder umgekehrt nicht bekannt sind.

---

4) Ueber phosphorsauren Kalk***) und die Bedeutung des Apatits als Gemengtheil der krystallinischen Felsarten.

Seit Längerem mit der Untersuchung natürlicher Kalkphosphate beschäftigt, welche in unserer nächsten Nähe im Lahn- und Dillthal in Nassau so ausgezeichnet vorkommen

*) Vergl. N. Jahrb. f. Mineralogie 1868, p. 402 nnd Pogg. Ann. 134, 85.

**) Rammelsberg, Mineralchemie p. 85.

***) Dieser, an meine früheren, im 7. und 8. Bericht niedergelegten Arbeiten über den nassauischen Phosphorit sich anschliessende Aufsatz ist bereits in den Verhandlnngen der k. k. geologischen Reichsanstalt 1868, No. 14 erschienen. Hinzugefügt wurde namentlich der inzwischen ermittelte Phosphorsäuregehalt des Diabases und Hyperites von Weilburg.

und in kurzer Zeit in so grossen Lagern aufgeschlossen wurden, dass die dortige Production gegenwärtig bedeutend über eine Million Centner jährlich beträgt (annähernd 1,250,000 Ctr. im letzten Jahre, wie mir Herr Bergrath Stein zu Wiesbaden mittheilte), — lag es sehr nahe, auch der Verbreitung der Phosphorsäure in den Nachbargesteinen nachzuforschen, zumal die von Mohr ausgesprochene Ansicht, die Phosphorsäure des nassauischen Phosphorits stamme wohl aus dem Stringocephalenkalk, aus verschiedenen Gründen wenig stichhaltig erscheint. Einmal ist der Stringocephalenkalk gar nicht oder nur äusserst wenig phosphorsäurehaltig befunden worden (Fresenius, Wicke), sodann aber steht der Staffelit an zahlreichen beobachteten Stellen in nächster Beziehung zum Schalstein. Letzterer bildet gewöhnlich das Hangende, devonischer Kalk das Liegende und vielfach dienten die Klüfte des Kalks zur Lagerstätte des Staffelits. Hinsichtlich der Lagerung bei Staffel hebe ich noch hervor, dass unter dem Kalkphosphat und über dem devonischen Kalk in ziemlich scharfer Scheidung Brauneisenstein zu liegen pflegt. Wenn Phosphorsäure, Eisenoxyd und Kalk zusammen zur Ablagerung kommen, so bildet sich eben phosphorsaurer Kalk und Eisenoxyd; wenn Kalk genug vorhanden, so verbindet sich fast alle Phosphorsäure damit. Die Verwandtschaft der Magnesia zur Phosphorsäure steht sehr hinter der des Kalks zur Phosphorsäure zurück, sonst müsste phosphorsaure Magnesia weit reichlicher beim phosphorsauren Kalk angetroffen werden. Auffallend bleibt die geringe Menge phosphorsaurer Magnesia, welche gegenüber dem phosphorsauren Kalk natürlich angetroffen wird, immerhin.

Häufig ist der Schalstein da, wo der Staffelit auftritt, stark zersetzt. Zu Staffel z. B., wo die reichsten Lager erschlossen wurden, kommt im District Brachwieschen und Fusssohl Thon mit Ueberresten von Schalstein (d. h. ganz zersetzter Schalstein) in unmittelbarer Berührung mit Staffelit vor. Ich habe mehrere frische aphanitische Schalsteine dieser Gegend untersucht und überall reichlich Phosphorsäure gefunden. Uebrigens wurde der hohe Phosphorsäuregehalt einiger Schalsteine schon 1855 von Dollfuss und Neu-

bauer *) constatirt, beispielsweise 1,67 p.C. in dem Kalkschalstein von Limburg.

Ausserdem konnte ich in denselben Schalsteinen auch Fluor und Chrom deutlich erkennen. Aller Staffelit enthält aber Fluor und der grünliche, wie Wicke zuerst beobachtete, auch Chrom. Derselbe wies auch neuerdings **) nicht nur Phosphorsäure, sondern auch Fluor und Chrom in mehreren Schalsteinen nach. Uebrigens hat Sandberger schon 1851 ***) ein Chromsilicat, den Chromophyllit, in weiter Verbreitung im Schalstein nachgewiesen. Dieses Mineral kommt namentlich bei Limburg in grossen Massen vor. Die typischen nassauischen Schalsteine sind also in der Regel reich an Phosphorsäure, ausserdem pflegen sie auch Fluor und Chrom zu enthalten.

Der Staffelit erscheint offenbar als Auslaugungsproduct des Schalsteins. Gehen wir noch einen Schritt weiter. Der nassauische Schalstein ist wesentlich nur mehr oder weniger metamorphosirter Diabastuff. Bei Weilburg z. B., also gerade inmitten der Phosphoritreviere, beobachteten die Gebrüder Sandberger †) den unmittelbaren Uebergang von Diabas in Schalstein vermittelst eines Diabasconglomerats. Mit Untersuchung des nassauischen Diabases und Hyperites bin ich soeben beschäftigt, soviel kann ich aber schon jetzt bemerken, dass ich überall starke Phosphorsäurereaction erhalten habe. Bestimmt wurde bis jetzt der Gehalt an Phosphorsäure in

Diabas vom Odenbacher Weg bei Weilburg zu 0,64 p.C., entsprechend 1,57 p.C. Apatit;

Hyperit aus dem Lahntunnel bei Weilburg zu 0,36 p.C., entsprechend 0,88 p.C. Apatit.

Auch wurde mir die Mittheilung des Herrn Sandberger zu Theil, dass die mikroskopischen Schliffe des Diabases und Hyperites von Weilburg wie auch aus anderen Gegen-

*) Jahrb. d. nassau. Vereins f. Naturk. 1855, p. 49.

**) Journ. f. Landwirthsch. XVI. Jahrg. 2. Heft.

***) Jahrb. d. nassau. Vereins f. Naturk. 1851, p. 266.

†) Die Versteinerungen des rhein. Schichtensystems in Nassau, p. 529.

den sehr deutliche Apatitkryställchen erwiesen haben. Ich halte es daher für gerechtfertigt, folgende Erklärung abzugeben:

Die Phosphorsäure ist (als Apatit) in dem in der Lahngegend reichlich vorhandenen Diabas (und Hyperit) in beträchtlicher Menge vorhanden und das in erster Linie vom Diabas sich ableitende, metamorphische Sedimentgestein, der phosphorsäurereiche Schalstein, hat seine Phosphorsäure offenbar dem Diabas zu verdanken. Der Schalstein wurde im Laufe der Zeit weiter ausgelaugt und phosphorsaurer Kalk nunmehr an einzelnen Orten massenweise abgelagert.

In den Schalsteindistricten kommt als ältestes Eruptivgestein häufig Felsitporphyr vor, sogar in Berührung mit Phosphorit. Drei dieser Porphyrite habe ich auf Phosphorsäure untersucht. Ein ganz frischer grauer Porphyrit von Katzenellnbogen mit bis $1/2$ Zoll grossen klaren Oligoklaskrystallen, übrigens von Phosphoritlagern entfernt anstehend, enthielt 0,043 p.C., dichter grauer Felsitporphyr von Altendiez 0,026 p.C., ein weniger frischer, weisser, sehr dichter Felsitporphyr von Oberneisen bei Diez nur 0,014 p.C. Phosphorsäure.

Das Vorkommen der Phosphorsäure und des Apatits in Gesteinen, besonders den jüngeren plutonischen, in den Trachyten und Laven, ist häufig constatirt worden — ich erwähne u. a. der Ermittelungen von Fownes*), Stöckhardt**), Deville; letzterer fand in der 1855 ausgeflossenen Lava des Vesuv bis 2,2 p.C. phosphorsauren Kalk, — doch wurde diesen Vorkommnissen meines Erachtens bis jetzt nicht die gebührende Wichtigkeit beigelegt, ja die Phosphorsäure häufig nur als zufällig angesehen oder gar nicht darauf Rücksicht genommen. In den basaltischen Gesteinen z. B. wird sie wohl mehrfach aufgeführt, ich habe aber eine ganze Reihe neuerdings darauf geprüft und sie überall gefunden. So bestimmte ich sie in drei ausgezeichneten Repräsentanten, nämlich dem

*) Edinb. new philos. Journ. 1844.

**) Der chemische Ackersmann. 1860.

Basalt von Rossdorf
bei Darmstadt . . . . 1,32 p.C. = 3,23 p.C. Apatit,
Anamesit von Steinheim
bei Frankfurt . . . . 0,44 p.C. = 1,06 p.C. Apatit,
Dolerit vom Meissner . . 1,21 p.C. = 2,96 p.C. Apatit.

Die basaltischen Gesteine hiesiger Gegend sind also ziemlich reich an Phosphorsäure; in der That wurde auch an mehreren Orten sogenannter Osteolith beobachtet.

Ueberall, wo Phosphorsäure in deutlicher Menge erkannt wurde, habe ich gewöhnlich auch Reaction auf Chlor und Fluor erhalten. Bemerkt man weiter, dass auch sehr schwer erschliessbaren Gesteinen die Phosphorsäure schon durch mässig concentrirte Salpetersäure entzogen werden kann und dass es gewöhnlich nicht schwer ist, an phosphorsäurereichen Stücken unter dem Mikroskop Apatit zu beobachten (in den Doleriten und Gesteinen der Basaltgruppe liegen Apatitnadeln häufig im Augit), so ist es wohl klar, dass die Phosphorsäure in den krystallinischen Gesteinen gemeiniglich als Apatit enthalten ist. In dem Schliffe des erwähnten Dolerits vom Meissner z. B. fand Sandberger, nach einer mir zu Theil gewordenen brieflichen Mittheilung, sehr deutliche und zahlreiche Apatitdurchschnitte. Ueberhaupt aber ist die Phosphorsäure, resp. der phosphorsaure Kalk, als ein überaus häufiger Gemengtheil der krystallinischen Felsarten anzusprechen, ganz besonders der plutonischen und vulkanischen, wo das Vorhandensein fast zur Regel wird.

Der Staffelit ist bekanntlich jodhaltig, und es giebt Stücke, welche, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, sogar deutlich Joddämpfe verbreiten. In Gesteinen wurde Jod bis jetzt nur ganz ausnahmsweise, z. B. im Dolomit von Saxon in Wallis, beobachtet. Es ist mir bis jetzt nicht geglückt, solches in den krystallinischen, selbst phosphorsäurereichen Felsarten nachzuweisen. Ich erinnerte bei früherer Gelegenheit*) daran, dass die phosphorsauren Salze und insbesondere der phosphorsaure Kalk die Eigenschaft besitzen,

*) S. meine Abhandlungen über den Phosphorit im 7. u. 8. Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde.

die Haloide Chlor, Brom, Jod und Fluor zu concentriren. Es dürfte daher auch wohl der Mühe lohnen, Gesteine in der Weise auf die genannten Elemente zu prüfen, dass man auf grössere Mengen geeignet vorbereiteter Gesteinslösung mittelst phosphorsauren Natrons eine Ausscheidung von phosphorsaurem Kalk erzeugte und diese zur weiteren Prüfung, namentlich auf Jod, verwendete.

Es ist überaus wichtig für die Geologie, die kleinen und kleinsten Gemengtheile der Fossilien nicht zu vernachlässigen, wie es leider nur zu oft geschieht. Ich will an diesem Orte nur noch hervorheben, dass Chrom, Nickel und Kobalt weit verbreiteter sind, als man gewöhnlich glaubt. So fand ich in der letzten Zeit Nickel und Kobalt in mehreren Magnetkiesen (von Hausach in Baden, von Auerbach bei Darmstadt), auch im Picotit von Dun Mountain auf Neuseeland und Spuren im Basalt von Rossdorf bei Darmstadt; in diesem Basalt ferner Chrom sehr deutlich, letzteres auch in einem Diabas. In den meisten Fällen lässt sich Chrom, Nickel und Kobalt leicht nachweisen, wo Olivin vorhanden oder vorhanden gewesen ist. Die Bedeutung des Olivins, des häufigsten von allen aus Schmelzfluss sich bildenden Mineralien, für unseren Erdkörper, ist aber eine sehr grosse, freilich ebenso wie die durch Herrn Zirkel mit vielem Glück in Aufnahme gebrachten mikroskopischen Schliffe der rein neptunischen Theorie nicht eben günstig.

Ich füge noch einige Bemerkungen hinzu, die Analyse der Kalkphosphate betreffend. Die natürlichen phosphorsauren Kalke, auch der Apatit, sind in den meisten Säuren auffallend leicht löslich. Ich bediene mich dazu stets der verdünnten Salpetersäure, Essigsäure löst gewöhnlich schwerer. Uebergiesst man gepulverten, oft nicht unbeträchtlich kohlensauren Kalk beigemengt enthaltenden, nassauischen Phosphorit mit Salpetersäure (1 Th. Säure von 1,2 spec. Gew. mit 3 Th. Wasser verdünnt), so löst sich der phosphorsaure Kalk schon in der Kälte in kürzester Zeit unter schwachem Brausen; erwärmt man, so tritt in der Regel stärkeres, oft sehr starkes Brausen ein. Es erhellt daraus, dass der Staffelit leichter in der verdünnten Salpetersäure löslich ist, als der

beigemengte kohlensaure Kalk (abgesehen von dem zur Constitution des Staffelits gehörigen Kalkcarbonat). Phosphorsaurer Kalk behält diese leichte Löslichkeit in Säure auch nach heftigem Glühen. Behandelt man stark geglühten Phosphorit mit der verdünnten Salpetersäure eine Zeit lang, etwa eine halbe Stunde, in gelinder Wärme, so hat sich der phosphorsaure Kalk beinahe regelmässig vollständig aufgelöst, dagegen bleiben Kieselerde, Eisenoxyd und der grösste Theil der Thonerde ungelöst. In vielen Phosphoriten ist etwas phosphorsaure Thonerde enthalten (daher das Wavellitvorkommen), welche offenbar leichter in Salpetersäure sich auflöst, wie geglühte Thonerde. Eisenoxyd ist bei genügend vorhandenem Kalk gewiss nur ausnahmsweise im Phosphorit an Phosphorsäure gebunden, vielmehr als Brauneisenstein beigemischt und nach dem Glühen in verdünnter Salpetersäure beinahe unlöslich.

Bei solchem Verfahren wird die Chlorwasserstoffsäure vermieden, welche bei der Phosphorsäurebestimmung vermittelst Molybdänsäure wo möglich ganz ausgeschlossen werden sollte, da sie etwas lösend auf das phosphormolybdänsaure Ammon einwirkt; in der Auflösung befindliche Schwefelsäure ist dagegen unschädlich. Ich wende auch stets mindestens die 50fache Menge Molybdänsäure auf die muthmaassliche Phosphorsäure an, erhitze anfänglich zum Sieden, lasse dann mehrere Stunden in gelinder Wärme und noch einen halben Tag in der Kälte stehen, bevor die Filtration des Niederschlags vorgenommen wird. Die für solche Zwecke bereit gehaltene salpetersaure Molybdänsäureauflösung enthält 5 Grm. Molybdänsäure in 100 C.C.

Endlich thue ich noch der schönen Methode von Bunsen, um auf Phosphorsäure zu prüfen, Erwähnung. Sie besteht in der Bildung von Phosphorwasserstoff mit Hülfe von Natrium. Schmilzt man also eine Probe trocknes, am besten geglühtes, phosphorsauren Kalk enthaltendes Gesteinspulver im Glasröhrchen mit Natrium zusammen, so bildet sich Phosphorcalcium, welches schon beim Anhauchen Phosphorwasserstoff entwickelt. Enthielt die Probe Schwefel oder

Schwefelsäure, so wird auch Schwefelnatrium gebildet, die Schwefelprüfung auf Silber kann also gleichzeitig angestellt werden.

XXI.

Versuche zu Reduction des Niobium und Tantal.

Von

L. Marignac.

(Compt. rend. t. **66**, p. 180.)

Die Verbindung des Kalis mit Fluorniobium wird ohne Schwierigkeit durch Natrium in einem Tiegel von Schmiedeeisen reducirt. Das entstandene Product ist jedoch nicht das Niobium selbst, sondern eine Verbindung desselben mit Natrium, welche in der geschmolzenen Masse in Form eines schwarzen Pulvers zerstreut ist.

Bei Gegenwart von Wasser zersetzt sich diese Verbindung unter schwacher Wasserstoffentwickelung und unter Bildung eines Niobiumwasserstoffs, welcher bis 100 Wasserstoff enthält, entsprechend der Formel NbH. Die Verbindung ist immer mit einer gewissen Menge von Sauerstoffverbindungen des Niobiums verunreinigt, von denen ich sie nicht vollständig reinigen konnte; es lässt sich die grösste Menge derselben durch Behandeln mit Flusssäure entfernen; da aber das Product ebenfalls in grösserer Menge in dieser Säure löslich ist, nur unter beträchtlichen Verlusten.

Durch Oxydation vermehrt der Körper sein Gewicht nur um 37 bis 38 auf 100 Th., indem er sich in Niobsäure umwandelt, obwohl die Berechnung 41 auf 100 Th. erfordert. Dieses Resultat weicht bedeutend von dem ab, welches Rose erhielt, da er eine Verbindung mit Natrium reducirte, indem diese jedenfalls noch Sauerstoff enthielt. Sein Niobium nahm nur 21 bis 22 auf 100 durch Oxydation zu und war sein Product jedenfalls Niobiumoxydul, NbO, welches 21,8 auf 100 Sauerstoff aufnehmen muss.

Der Niobiumwasserstoff ist ein schwarzes, ausnehmend zartes Pulver, von 6—6,6 spec. Gew. Salzsäure greift es nicht

an, ebensowenig Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure, kochende concentrirte Schwefelsäure löst es auf, ebenso eine Lösung von doppeltschwefelsauren Alkalien, kochende Alkalien und vorzüglich Flusssäure, selbst wenn sie mit Wasser verdünnt ist. An der Luft erhitzt, geräth es ins Glühen und verbrennt zu Niobsäure.

Die Wasserstoffverbindung ist sehr beständig. Während einer Stunde im Wasserstoffstrom der Rothgluth ausgesetzt, enthielt es noch 1 Th. Wasserstoff auf 100 Th. Substanz. Die geringe Abnahme dieses Elements rührt vielleicht daher, dass es mir nicht gelungen ist, die letzten Spuren von Luft aus dem Apparat zu entfernen. Es war nicht geschmolzen und nur sein spec. Gew. hatte sich auf 7,37 erhöht.

Ich habe versucht die Verbindung von Fluorniobium mit Kali durch Magnesium zu reduciren, und führe den Versuch nur an, um der heftigen Detonation zu erwähnen, mit der er endigte.

Die Reduction mit Aluminium in einem Graphit- oder Kohlen-Tiegel giebt zur Bildung von Niob-Aluminium, $NbAl_3$, Veranlassung, welches man durch Auflösen der Aluminiumkugel, in dem es zerstreut ist, in Salzsäure rein erhält.

Diese Verbindung stellt ein krystallinisches Pulver von grauer Farbe dar; es hat einen ausgebildeten Metallglanz, wird jedoch leicht zn einem fast schwarzen Staub reducirt. Sein spec. Gew. ist 4,47—4,52.

Es hat fast dieselben Eigenschaften wie die vorhergehende Verbindung, wird jedoch durch Säuren leichter angegriffen, und wird bei längerem Kochen von concentrirter Salzsäure gelöst. Es ist hingegen weniger leicht verbrennbar und wird durch Rösten nur unvollständig oxydirt.

Die Oxydation dieser Verbindung durch eine Lösung von doppeltschwefelsaurem Kali, und seine Analyse, bieten einen Weg, um direct die Zusammensetzung der Niobsäure zu bestimmen. Indem ich von dem Gewicht der analysirten Substanz, das des Aluminiums, und einer sehr kleinen Menge von Silicium, bestimmt als Thonerde und Kieselsäure, abzog, habe ich in zwei Versuchen, auf 100 Th. Niobium 141,9 und 142,7 Niobsäure erhalten, Resultate, welche vollständig der Formel

entsprechen, welche ich der Niobsäure beigelegt habe, da die Rechnung 142,5 angieht.

Da die Versuche von Berzelius und Rose über die Reduction des Fluortantalkalis, durch Natrium, ähnliche Resultate gegeben haben, wie meine mit der Niobverbindung augestellten, so habe ich dieselben nicht wiederholt. Ich habe jedoch die Reduction dieses Salzes mit Aluminium versucht und dieselbe der Niobverbindung entsprechend gefunden. Man erhält eine Verbindung von Tantal mit Aluminium, deren Zusammensetzung der Formel $TaAl_3$ entspricht.

Es ist ebenfalls ein krystallinisches metallisch glänzendes Pulver, von eisengrauer Farbe, das einen schwarzen Staub liefert und 7,02 spec. Gew. besitzt. Es wird kaum von Salzsäure angegriffen, löst sich leicht in Flusssäure und oxydirt sich kaum durch Rösten.

Das Hauptresultat dieser Versuche scheint mir darin zu bestehen, dass sie von neuem die schon oft ausgesprochene Analogie zwischen Niobium, Tantal und Silicium bestätigen. Der Wiederstand gegenüber den Säuren mit Ausnahme der Flusssäure, die Existenz und Beständigkeit des Niobiumwasserstoffs, und die Thatsache, dass die Verbindungen dieser Körper mit Aluminium sich leicht zu einem schwarzen nicht metallischen Staub reduciren lassen, scheinen darauf hinzudeuten, dass diese Elemente nicht zu den Metallen gehören. Es scheint mir, dass diese beiden Körper mit dem Silicium in eine Gruppe vereinigt werden müssen, dem sich dann das Zirkon und Titan anschliessen.

Ich will noch bemerken, dass die Art der Constitution der Hauptverbindungen dieser verschiedenen Elemente nicht dieselbe ist oder um mich eines jetzt gebräuchlichen Ausdrucks zu bedienen, dass sie nicht dieselbe Atomigkeit besitzen. Das Niobium und das Tantal sind fünfatomige Elemente, während die anderen Körper dieser Gruppe vieratomig sind.

Diese Betrachtung, verbunden mit anderen analogen Thatsachen, die ich hier nicht zu erwähnen brauche, lassen es für mich nicht wahrscheinlich erscheinen, dass man die Atomigkeit der Elemente, ausschliesslich zur Grundlage ihrer Ein-

theilung machen darf. Man ist hierdurch dahin gelangt, Körper nebeneinander zu stellen, welche in allen anderen Beziehungen die grössten Verschiedenheiten zeigen, und solche zu trennen, deren Analogien die grössten sind. Die Vereinigung des Silbers mit den Alkalimetallen scheint mir nicht gerechtfertigter zu sein, als es die Trennung des Niobiums von dem Silicium wäre.

Bezugnehmend auf obige Abhandlung bemerkt H. Sainte-Claire Deville, dass sie Aufklärung giebt, über die vielen fruchtlosen Versuche, welche von verschiedenen Chemikern und hauptsächlich von ihm selbst zur Darstellung von krystallisirtem Niobium gemacht sind.

Bei der Ausführung dieser Versuche hat er zwei sehr schöne und interessante Körper erhalten, mit deren Untersuchung er sich aus Mangel an Zeit nicht beschäftigen kann, und auf die er deshalb die Aufmerksamkeit der Chemiker lenkt.

1) Beim Erhitzen von niobsaurem Kali mit einem kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Kali, in einem Graphittiegel, bei ungefähr 1200° C., erhält man eine geschmolzene salzige Masse, in welcher sich sehr schöne schwarze Würfel befinden, deren Kanten zu 90° gefunden wurden. Da sich die Würfel in Flusssäure nicht lösen, lassen sie sich auf diese Weise von der anhängenden Materie befreien. In diesem Zustand der Reinheit werden sie von Chlor angegriffen und liefern eine kleine Menge Niobsäure und ein Gemenge von Niobium, Chlorür und Oxychlorür, welches vielleicht mit dem kürzlich von Delafontaine entdeckten identisch ist.

Bei der Bereitung dieser Verbindung muss man Sorge tragen, die Graphittiegel mit einem Gemisch von Rutil und Kohle zu umgeben, welches den Stickstoff der Ofengase absorbirt.

2) Wenn man ohne diese Vorsicht erhitzt und die Temperatur so hoch wie möglich steigert, so wirkt die Masse des Graphittiegels reducirend auf das kohlensaure Kali und die Niobsäure und man erhält prismatische Krystalle von einer prachtvoll tief braunen Farbe, welche ohne Zweifel Kohlenstickstoff-Niobium sind, analog den Krystallen des Titans, von denen Wöhler eine so schöne Untersuchung gemacht hat.

XXII.

Ueber Oxysulfobenzid.

Nachstehende Resultate seiner Versuche haben Dr. L. Glutz zu der Annahme geführt, dass das Phenol nicht ein Oxydhydrat, sondern ein Oxykohlenwasserstoff sei, und zwar von der ihm schon vor langer Zeit von Kolbe und Lautemann zugetheilten Formel $\left(\begin{matrix} C_{12}H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right)H$ (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 52). Dazu bewog den Vf. besonders die Umwandlung, welche das Phenol in Oxysulfobenzid erfährt und des letzteren weitere Abkömmlinge.

Oxysulfobenzid, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_2 \\ C_{12}H_5O_2 \end{matrix}\right\} S_2O_4$, erhält man durch Erhitzen von 1 Aeq. Phenol mit $1^1/_2$ Aeq. englischer Schwefelsäure auf 160°, Eintragen in viel Wasser und Waschen der abgesetzten Krystallmasse mit Wasser, schliesslich Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Lösen in Ammoniak und Wiederfällen durch Salzsäure, wodurch ein röthlicher Farbstoff entfernt wird.

Das Oxysulfobenzid ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Aus heissem Wasser krystallisirt es in sternförmig gruppirten Nadeln. Es verträgt hohe Temperatur und sublimirt schwierig, zersetzt sich auf Platinblech schmelzend unter Abscheidung von viel Kohle. Es hat schwach saure Eigenschaften und löst sich in Alkalien und deren Carbonaten leicht auf.

Die *Ammoniakverbindung*, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_4(NH_4)O_2 \\ C_{12}H_5O_2 \end{matrix}\right\} S_2O_4$, bildet büschelförmige Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich.

Die *Natronverbindung*, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_4NaO_2 \\ C_{12}H_5O_2 \end{matrix}\right\} S_2O_4 + 2\dot{H}$, krystallisirt im Exsiccator in kurzen schönen Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

Die Auflösungen beider Alkali-Verbindungen reagiren stark alkalisch und geben mit Metallsalzen Niederschläge, die jedoch keine constante und einfache Zusammensetzung

haben. Dass überhaupt mehr als 1 At. Wasserstoff vertretbar sei, lehren die folgenden Verbindungen.

Essigsaures Oxysulfobenzid, $(C_{12}H_4(C_4H_3O_2)O_2)_2S_2O_4$. Durch Erhitzen von Oxysulfobenzid mit überschüssigem Chloracetyl auf 130° und Eingiessen der flüssigen Masse in Wasser, erhält man eine weisse flockige Masse, die mit verdünnter Natronlauge gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, lange schöne Nadeln darstellt. Sie reagiren neutral, lösen sich wenig in heissem Wasser und werden durch kochende Natronlauge zersetzt.

Nitroxysulfobenzid, $(C_{12}H_4(NO_4)O_2)_2S_2O_4$, wird leicht erhalten durch Erwärmen des Oxysulfobenzids mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. Der Brei von gelblichen Krystallschuppen wird durch heisses Wasser von Pikrinsäure u. dgl. frei gewaschen. Gelblich weiss, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Aus Alkohol schiesst es in rhombischen Tafeln an. In Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe sehr leicht, auch treibt es Kohlensäure aus. Es ist schärfer ausgesprochene Säure als seine Muttersubstanz und bildet lauter Salze mit 2 At. Metall, unter denen die der schweren Metalle mehr oder weniger schwerlöslich sind, die Alkali- und Erdsalze dagegen leicht löslich.

Die *Baryumverbindung*, $(C_{12}H_3(NO_4)BaO_2)_2S_2O_4$, scheidet sich in krystallinischen gelbrothen Krusten aus, die in Alkohol ganz unlöslich sind.

Die *Natriumverbindung*, $(C_{12}H_3(NO_4)NaO_2)_2S_2O_4$, ist sehr leicht in Wasser löslich und bildet rothe Krusten.

Die *Silberverbindung* fällt als orangefarbiger krystallinischer lichtbeständiger Niederschlag, der sich bis 90° C. erhitzen lässt.

Das Zinksalz bildet kleine weisse Nadeln, das Kupfersalz einen grüngelben krystallinischen Niederschlag.

Jodwasserstoff-Amidomonoxysulfobenzid,

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_4(H_2N) \\ C_{12}H_4(H_2NO_2) \end{matrix}\right\} S_2O_4 \, . \, 2HJ,$$

entsteht bei Behandlung des Nitroxysulfobenzids mit Jodphosphor. Gereinigt stellt es lange weisse prismatische Krystalle dar, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, bei 90°



beständig, leicht am Licht sich verändernd. Natronlauge scheidet daraus die freie Base als weissen Niederschlag aus, welcher an der Luft schnell braun wird.

Die auffallende Thatsache, dass nur 1 At. Hydroxyl (nach obiger vom Vf. adoptirten Formel) der Reduction unterlegen hat, sucht der Vf. dadurch zu erklären, dass die beiden Atome NO_4 im Nitrokörper eine unsymmetrische Lagerung haben mögen, und dass Jodwasserstoff nur dann das Hydroxyl des Phenols zu reduciren scheint, wenn leichter reducirtere Atomgruppen neben ihm liegen. Daher werden Oxysulfobenzid, Phenol und Salicylsäure durch Jodphosphor nicht angegriffen; ist aber schon NO_4 eingetreten, dann wohl (vgl. Pikrammoniumjodid). Darum meint auch der Vf., dass die Constitution des Nitroxysulfobenzids und des daraus entstehenden Amidkörpers genauer so zu formuliren sei:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3(NO_4)_2O_2 \\ C_{12}H_5O_2 \end{matrix}\right\} S_2O_4 \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}H_3(H_2N)_2O_2 \\ C_{12}H_5O_2 \end{matrix}\right\} S_2O_4.$$

Das Oxysulfobenzid ist daher als ein Oxyaceton der Schwefelsäurereihe zu betrachten, d. h. ein Abkömmling der zweibasigen Schwefelsäure, deren beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch Oxyphenyl ersetzt sind: $\left.\begin{matrix} C_{12}H_4(HO_2) \\ C_{12}H_4(HO_2) \end{matrix}\right\} S_2O_4$.

Das Hydroxyl prägt der Verbindung sauren Charakter auf. Die Versuche zeigen, dass neben dem Wasserstoff des Hydroxyls noch 1 At. Wasserstoff vorhanden ist, der durch Säurereste ersetzbar ist, und es hängt von der Natur der einwirkenden Substanzen ab, ob der letztere oder der erste eliminirt wird. Im einen Fall entstehen Salze und ätherartige Verbindungen, im andern Verbindungen von grösserer Beständigkeit, wie z. B. Salicylsäure, Oxysulfobenzid.

XXIII.

Abkömmlinge der Zimmtsäure.

Als Fortsetzung seiner früheren Mittheilungen (dies. Journ. **103**, 182) giebt Glaser die Resultate weiterer Versuche mit der Zimmtsäure, welche in der Darstellung einer

Anzahl Additionsproducte bestehen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 78).

1) *Phenylchlormilchsäure*, $C_9H_9ClO_3$, ist das Additionsproduct der unterchlorigen und Zimmtsäure, welches nach der Gleichung

$$2C_9H_7NaO_2 + CNa_2O_3 + Cl_4 + H_2O = 2C_9H_8ClNaO_3 + 2NaCl + CO_2$$

sich bildet. Man bereitet es durch Lösen von zimmtsaurem und kohlensaurem Natron und Einleiten von Chlor in die abgekühlte Lösung, indem man alle in Wechselwirkung tretenden Substanzen nach den Aequivalentverhältnissen obiger Gleichung abwägt. Durch überschüssige Salzsäure wird etwa unverändert gebliebene Zimmtsäure abgeschieden und nachher durch Schütteln mit Aether die neue Säure ausgezogen.

Die Phenylchlormilchsäure krystallisirt aus kochendem Wasser, worin sie sehr leicht sich löst, in sechsseitigen Blättchen von 70—80° Schmelzpunkt, und zwar mit H_2O-Krystallwasser, welches sie im Exsiccator abgiebt; aus Chloroform scheidet sie sich in grossen vierseitigen Prismen von 104° Schmelzpunkt wasserfrei aus. Sie ist sehr unbeständig und zersetzt sich namentlich leicht mit Basen.

Das *Silbersalz*, $C_9H_8AgClO_3$, das einzige rein darstellbare, bildet kleine leichte Prismen, die durch Licht und Wärme äusserst leicht zersetzbar sind.

2) *Phenylbrommilchsäure*, $C_9H_9BrO_3$, entsteht neben einigen anderen Beiproducten, wenn Bromdämpfe auf eine Lösung von Zimmtsäure und kohlensaurem Natron einwirken. Besser ist es das Additionsproduct des Broms mit Zimmtsäure mit viel Wasser längere Zeit zu kochen, immerhin aber ist es kein bequemer Weg, die Säure rein darzustellen.

In ihren Eigenschaften ähnelt sie sehr der vorigen. Die aus Wasser krystallisirte wasserhaltige (H_2O) Säure schmilzt bei 120—122°, die trockne bei 125°. Auch sie ist sehr leicht zersetzlich und liefert von Salzen nur das Silbersalz rein in Gestalt feiner glatter, am Licht schnell veränderlicher Nadeln.

3) *Phenylmilchsäure*, $C_9H_{10}O_3$, stellt man aus einer der beiden vorigen Säuren durch Natriumamalgam dar, wobei in kalten und verdünnten Lösungen gearbeitet werden muss.

Sie ist in kochendem Wasser in allen Verhältnissen und in kaltem sehr leicht löslich. Sie bildet halbkugelige Aggregate spitzer Nadeln, die bei 93—94° schmelzen und bei 180° in Wasser und Zimmtsäure zerfallen, rasch und stärker erhitzt Styrol ausgeben, $C_9H_{10}O_3 = H_2O + C_8H_8 + CO_2$.

Das *Kalisalz*, $C_9H_9KO_3$, bildet zerfliessliche gelbliche Nadeln.

Das *Barytsalz*, $C_9H_9BaO_3$, deutlich krystallinische Warzen, leicht in Wasser löslich. Durch Erkalten einer heissen Lösung bildet sich ein wenig krystallinisches Pulver von $(C_9H_9BaO_3)_2 + 2H_2O$.

Das *Silbersalz*, $C_9H_9AgO_3$, fällt als weisser Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt werden kann.

Gegen die Wasserstoffsäuren verhalten sich die Phenylmilchsäure und ihre Substitutionsproducte ganz analog wie die Milchsäure, so dass die Gruppe HO gegen das Halogen ausgewechselt wird. Dadurch entstehen mit grosser Leichtigkeit folgende Substitutionsproducte der Phenylpropionsäure.

4) *Phenylbichlorpropionsäure*, eine in kleinen Prismen sich abscheidende, in Wasser unlösliche, aber dadurch sehr leicht zersetzbare Säure, die aus der Lösung der Phenylchlormilchsäure in rauchender Salzsäure bei 40—50° entsteht.

5) *Phenylbibrompropionsäure*, $C_9H_8Br_2O_2$. Bildung analog der vorigen. Aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt, blendend weisse Blättchen von 195° Schmelzpunkt.

6) *Phenylchlorbrompropionsäure*, $C_9H_8BrClO_2$, entsteht sowohl bei Einwirkung von HBr auf Phenylchlormilchsäure, wie von HCl auf Phenylbrommilchsäure. Die aus Benzol krystallisirte Säure hat die Gestalt rhombischer Blättchen und 178—180° Schmelzpunkt, wenn sie sublimirt war. Sie zersetzt sich mit Wasser.

7) *Phenylchlorpropionsäure*, $C_9H_9ClO_2$, durch Lösen der Phenylmilchsäure in rauchender Salzsäure bereitet und aus weingeistiger Lösung durch Wasser abgeschieden krystallisirt in weissen perlglänzenden Blättchen, die bei 126° schmelzen und höher erhitzt in HCl und $C_9H_8O_2$ zerfallen, eben so mit Basen leicht zersetzlich.

8) *Phenylbrompropionsäure*, $C_9H_9BrO_2$, leichte feine Blätt-

chen, die beim Erwärmen sich sehr leicht zersetzen. Daher ist sie durch Addition von HBr zu Zimmtsäure, wie Swarts und Erlenmeyer versuchten, nicht darstellbar.

9) *Phenyljodpropionsäure*, $C_9H_9JO_2$, kleine gelbliche gekrümmte Nadeln, noch unbeständiger wie die vorigen, zersetzt sich mit Kalitinctur in Jodkalium und Zimmtsäure, mit Kalilauge in viel Styrol.

10) *Phenyloxyacrylsäure* (Oxyzimmtsäure), $C_9H_8O_3$, entsteht beim Absättigen einer weingeistigen Phenylchlor- oder brommilchsäurelösung mit alkoholischer kalter Kalilösung. Der ausgeschiedene Niederschlag giebt an kochenden Weingeist das Kalisalz der neuen Säure ab. Ihre Entstehung ist so: $C_9H_9ClO_3 - HCl = C_9H_8O_3$.

Sie scheidet sich durch stärkere Säuren aus ihren Salzen als Oeltröpfchen oder bei 0° als feine glänzende Flittern aus, die überaus leicht unter Kohlensäureentwickelung sich zersetzen. Mit Wasser destillirt gehen aromatische Oeltropfen über. Mit HBr oder HCl wird sie verharzt.

Das *Kalisalz*, $C_9H_7KO_3$, schiesst aus heisser weingeistiger Lösung in perlglänzenden Blättchen an, sehr leicht in heissem Wasser löslich und bei langem Stehen darin sich in $K\dot{C}$ und einen farblosen harzartigen Körper zerlegend.

Das *Natronsalz*, $C_9H_7NaO_3$, büschelförmige Nadeln, weniger als das vorige Salz in Alkohol löslich.

Das *Ammonsalz* bildet kleine prismatische Krystalle.

Das *Barytsalz* krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln.

Das *Silbersalz*, $C_9H_7AgO_3$, ein weisses krystallinisches Pulver, durch Wärme, Luft und in Wasser leicht zersetzbar.

Der *Aethyläther* siedet bei 279,5° (corr.), aber nicht ohne Zersetzung. Oelige angenehm fruchtartig riechende Flüssigkeit.

In theoretischer Beziehung zieht der Vf. aus seinen Versuchen den Schluss, dass man im Molekül der Zimmtsäure freie Affinitäten (entgegen Erlenmeyer's Ansicht) annehmen müsse, weil sich namentlich dadurch die Identität der aus der Phenylchlormilchsäure und Phenylbrommilchsäure entstehenden Phenylchlorbrompropionsäure erklären lasse:

Zimmtsäure	$C_6H_5.CH_2.C = CO_2H$,
Phenylchlormilchsäure . . .	$C_6H_5.CH_2.CHO.Cl.CO_2H$,
Phenylchlorbrompropionsäure	$C_6H_5.CH_2.CBr.Cl.CO_2H$.

Ebenso ist die Phenylmilchsäure dieselbe, mag sie aus der Phenylchlor- oder Phenylbrommilchsäure durch Rücksubstitution entstanden sein.

XXIV.

Ueber die Zimmtsäure und die ihr isomere Atropasäure.

Um die Entscheidung über die Constitution dieser beiden Säuren, die sich in gewissen Reactionen so sehr gleichen, zu treffen, hat K. Kraut eine Reihe Versuche unternommen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 107 u. **148**, 242).

Zu diesem Zweck wiederholte der Vf. zunächst die Versuche Harnitz-Harnitzky's und Bertagnini's über die künstliche Bildung der Zimmtsäure. Das Verfahren des ersteren (dies. Journ. **85**, 385), mit 50 Grm. Chloraceton wiederholt, lieferte keine Spur Zimmtsäure, sondern nur Benzoësäure, die mit etwas einer Aldehydverbindung verunreinigt war und darum Chromsäure reducirte. Ausserdem überzeugte sich der Vf., dass Chloraceton solche erwartete Umsetzung nicht bewerkstelligt, dadurch, dass er dasselbe auf Silberacetat wirken liess und dabei keine Crotonsäure, sondern nur Essigsäure erhielt. — Bertagnini's Methode mit Chromacetyl und Bittermandelöl lieferte dagegen veritable Zimmtsäure.

Ferner prüfte der Vf. das Verhalten der Zimmtsäure gegen Kalibichromat und Schwefelsäure in verdünnter Lösung und erfuhr, dass sie dabei nach der Gleichung zerfällt:

$$C_{18}H_8O_4 + 8O = 2C_2O_4 + C_{14}H_6O_2 + 2HO.$$

Und zwar gilt dies für die natürliche wie für Bertagnini's synthetische Säure.

Endlich zerlegte der Vf. die Zimmtsäure nach Chiozza mittelst schmelzenden Kalis und bestätigte, dass sie dadurch in Benzoësäure und Essigsäure zerfällt.

In gleicher Weise operirte er nun mit der Atropasäure und gelangte zu folgenden Ergebnissen:

1) Mit einer 8procentigen Lösung von Kalibichromat und Schwefelsäure gekocht, zerfiel sie in *Kohlensäure* und *Benzoësäure.*

2) Mit Kalihydrat geschmolzen (2 Grm. Säure auf 40 Grm. $\dot{K}\dot{H}$), bis ein brennbares Gas sich zu entwickeln begann, und das Product mit Schwefelsäure destillirt, erhält man *Ameisensäure* und eine feste Säure, deren Kalksalz in langen Nadeln ganz ähnlich dem benzoësauren Kalk krystallisirte und die Zusammensetzung $C_{16}H_7CaO_4 + 3\dot{H}$ besass. Die daraus abgeschiedene Säure hatte den Schmelzpunkt 76—76,4° und erwies sich als *α-Toluylsäure.*

3) Mit rauchender Salzsäure auf 137° erhitzt gab die Atropasäure eine chlorhaltige Säure, die in Aether aufgenommen und gereinigt, mit kohlensaurem Kali gekocht in Chlorkalium und eine neue Säure zerfiel. Letztere wurde aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäuren abgeschieden, war in Aether und Benzol völlig löslich und verwandelte sich bei langem Kochen mit Wasser in krystallinische Isatropasäure.

4) Durch Behandlung mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung geht Atropasäure in eine von der Homotoluylsäure verschiedene Säure über, welche der Vf. als Blastophenylpropionsäure bezeichnet. Sie unterscheidet sich von der Stichophenylpropionsäure durch Unkrystallisirbarkeit. Ihr Kalksalz ist sehr leicht löslich, ihr Silbersalz, $\mathrm{C}_9H_9Ag\mathrm{O}_2$, krystallisirt in Schuppen.

Aus dem Bisherigen ergeben sich folgende Schlussfolgerungen für die Constitution der genannten Säuren:

In der Atropasäure muss das Radical C_6H_5 enthalten sein und der Kohlensäurerest $H\mathrm{O}.\mathrm{CO}$, da sie einbasig ist. In welcher Weise diese beiden Gruppen mit dem Rest C_2H_2 verknüpft sind und wie dadurch eine Verschiedenheit von der Zimmtsäure resultirt, discutirt der Vf. eingehend. Das Ergebniss der Erörterung ist, dass die Zimmtsäure, Atropasäure und Isatropasäure folgende Structur besitzen:

$$\begin{array}{ccc} CH_2(C_6H_5) & CH & CH_2 \\ | & | & \| \\ C & CH(C_6H_5) & C(C_6H_5) \\ | & | & | \\ CO_2H & CO_2H & CO_2H \\ \text{Zimmtsäure} & \text{Atropasäure} & \text{Isatropasäure} \end{array}$$

Ueber die Isatropasäure giebt der Vf. noch folgende Notizen: Sie bildet mikroskopische Prismen des 2 + 1-gliedrigen Systems, wird durch Chromsäure nicht angegriffen, ebensowenig durch Natriumamalgam verändert und geht nur schwer eine additionelle Verbindung mit Brom ein.

XXV.

Neue Synthese aromatischer Säuren.

L. Carius hat auf einem ungewöhnlichen Wege die Bildung der Phtalsäure und Benzoësäure bewerkstelligt (Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 50), nämlich durch Oxydation des Benzols.

In der Absicht, die von ihm und Andern schon beobachtete Säure, $C_6H_4O_2$, genauer zu studiren, suchte er sie durch Oxydation des Benzols — bekanntlich eine schwierige Aufgabe — zu gewinnen und gelangte dabei zur Einsicht der Verhältnisse, unter denen das Benzol einer einfachen Oxydation leicht fähig ist, ohne dass die Producte weiter zerstört werden.

Das Verfahren ist folgendes: es werden gleiche Theile Benzol und sehr fein geriebener Braunstein in das 3fache ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure, die mit ihrem $\frac{1}{3}$ Gewicht Wassers verdünnt ist, eingetragen und sofort durch Schütteln in eine Emulsion verwandelt. Ein Theil des Benzols löst sich und sogleich beginnt die Reaction, welche durch Einstellen der Kolben in Wasser von 15—20° gemässigt wird. Nach einigen Tagen, während welcher man öfters umgeschüttelt hat, wird die braune Lösung im Wasserbad destillirt, um das unzersetzte Benzol zu entfernen, und der Rückstand mit dem doppelten Volumen Wasser vermischt heiss filtrirt.

Die Producte der Einwirkung sind Ameisensäure, Ben-

zoësäure, Phtalsäure, ein aldehydähnlicher Körper, eine humusähnliche Substanz und eine kohlenstoffreiche leicht lösliche Säure.

Die Ameisensäure wird zum grössten Theil in Kohlensäure verwandelt, zum Theil dient sie zur Bildung der Benzoësäure und Phtalsäure. Sie erscheint als das einzige einfache Oxydationsproduct des Benzols, etwa nach der Gleichung $C_6H_6 + 3H_2O + O_9 = 6CH_2O_2$, denn die gesuchte Säure, $C_6H_4O_2$, liess sich nirgends antreffen. Man constatirte die Anwesenheit der Ameisensäure durch Gestalt und Analyse ihres Barytsalzes.

Die Benzoësäure fand sich zu einem geringen Antheil im Destillat, zum grösseren Theil in dem Rückstand und wurde sammt der Phtalsäure aus letzterem durch Aether ausgeschüttelt. Durch Schütteln des Aethers mit Barytwasser und Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol wurde der phtalsaure Baryt gefällt und im Filtrat die Benzoësäure festgestellt. Sie hatte alle Eigenschaften der gewöhnlichen Benzoësäure, wie durch Untersuchung ihrer Krystallform, Löslichkeit, des Schmelzpunkts und Siedepunkts und durch Analyse ihrer selbst, wie ihres Baryt- und Silbersalzes sich ergab. Die Bildung der Benzoësäure auf diesem Wege frappirte den Vf. so, dass er sie auf Rechnung etwa beigemengten Toluols setzen zu müssen glaubte. Indessen hat er auf die umständlichste und rigoroseste Weise das zu den Versuchen dienende Benzol gereinigt und stets dasselbe Resultat erhalten. Bei dieser Gelegenheit gewann er krystallisirtes Benzol in spitzen rhombischen Pyramiden von 6 Mm. Durchmesser und 50 Mm. Länge.

Da nun durch Sonderversuche nachgewiesen wurde, dass das Benzol durch die obige Behandlung nicht in polymere Kohlenwasserstoffe verwandelt wird, deren Oxydationsproduct die Benzoësäure sein könnte, so bieten sich für die Erklärung zur Bildung der letzteren nur drei Muthmaassungen dar:

1) Die Ameisensäure könnte in Wasser und Kohlenoxyd zerfallen, letzteres sich zum Benzol addiren und der so entstandene Benzaldehyd oxydirt werden. In dem Aether, der zum Ausziehen der Benzoësäure diente, fand sich in der That

ein wenig eines farblosen syrupsdicken Körpers, der alle Eigenschaften eines Aldehyds besass und an der Luft in eine krystallinische, aber von der Benzoësäure verschiedene Säure überging. Indess gaben auch die experimentellen Prüfungen dieser Muthmaassung einen negirenden Bescheid. Denn bei der Behandlung von Benzol mit ameisensaurem Natron und Schwefelsäure in angegebener Verdünnung entstand nichts als Kohlenoxyd und Benzolschwefelsäure.

2) Die entstandene Kohlensäure könnte direct mit Benzol zusammentreten. Auch hierauf gab der Versuch eine verneinende Antwort.

3) Ameisensäure und Benzol verlieren durch Oxydation je 1 At. H und an dessen Stelle im Benzol tritt $\mathrm{CHO_2}$ ein $= \mathrm{C_6H_5.CO.HO}$. Diese Annahme scheint durch den Versuch gerechtfertigt. Wenn man nämlich in ein Gemenge von ameisensaurem Natron, Benzol und verdünnte ($^1/_5$) Schwefelsäure in gelinder Wärme wenig Braunstein (nur zur Oxydation der Ameisensäure ausreichend) einträgt, so bildet sich viel Benzoësäure. Dagegen schlägt der Versuch fehl, wenn man Ameisensäure und Benzol mit verdünnten Oxydationsmischungen behandelt.

Die *Phtalsäure*, welche sich bei dem erwähnten Oxydationsprocess ebenfalls in nicht zu geringer Menge bildet, erfordert zu ihrer Reindarstellung und Verificirung ein umständliches Verfahren, weil sie in der ätherischen Lösung (s. oben) nicht nur von der Benzoësäure, sondern auch von einer andern leicht löslichen Säure zu trennen ist. Dies geschieht durch Darstellung der Barytsalze, von denen das phtalsaure und das der andern Säure in Alkohol unlöslich sind. Die Scheidung der beiden letztern von einander beruht wieder darauf, dass der phtalsaure Baryt in heissem Wasser löslich, das andere Barytsalz unlöslich ist. Schliesslich wird, nachdem die noch anhängende Benzoësäure durch Krystallisation abgeschieden, die Phtalsänre destillirt. Ihre Eigenschaften sind folgende: grosse monoklinische Prismen, bei 110° getrocknet von 175—180° Schmelzpunkt, bei 120° beginnt sie zu verdampfen, bei 230° wird sie zn Anhydrid, welches bei 127—128° schmilzt und bei etwa 275° siedet.

Dieselben Eigenschaften besitzt auch die vom Vf. aus Naphtalin dargestellte Phtalsäure. Die Löslichkeit beider verhielt sich so: 100 Th. Wasser lösen bei 11,5° C. 0,77 Th. der erstern, und bei 12,4° 0,86 Th. der aus Naphtaliu bereiteten. Die Zusammensetzung der aus Benzol dargestellten Phtalsäure war $\text{€}_8\text{H}_6\Theta_4$. Von ihren Salzen hat der Vf. die der Ba, Ca, Cu, Pb und Ag dargestellt und theilt darüber Folgendes mit:

Das *Barytsalz* ist für die Phtalsäure das beste Erkennungsmittel, wenn man es rein und nicht als Gemenge von neutralem und saurem Salz vor sich hat. Am sichersten erhält man das neutrale Salz durch Eingiessen einer concentrirten heissen Lösung der Säure in heisses *überschüssiges* Barytwasser und sofortiges Abwaschen mit kaltem kohlensäurefreien Wasser. Es löst sich sehr wenig und langsam in kaltem Wasser und besteht aus $\text{€}_8\text{H}_4\text{Ba}\Theta_4$. Wenn man bei der Darstellung umgekehrt verfährt, so erhält man stets Gemenge von saurem mit neutralem Salz. Schöner als das neutrale Salz, welches nur mikroskopische Blättchen bildet, ist die Verbindung mit $\text{Ba}\Theta$, welche in glänzenden monoklinischen Prismen krystallisirt, sich leichter in Wasser löst und aus $\text{€}_{24}\text{H}_{10}\text{Ba}_4\Theta_{13}$ besteht. Der Barytgehalt (52 p.C.) stimmt nahe mit dem des Salzes $\text{€}_6\text{H}_2\text{Ba}\Theta_3$, und daher war früher der Vf. zu der irrthümlichen Ansicht verleitet, er habe es mit der Säure $\text{€}_6\text{H}_4\Theta_3$ zu thun.

Das *Bleisalz* der Phtalsäure, mittelst der Sänre oder deren Ammoniaksalz aus Bleizucker gefällt, ist mikroskopisch krystallinisch und besteht bei 110° aus $\text{€}_8\text{H}_4\text{Pb}\Theta_4$. Aus ammoniakalischer Lösung fällt ein basisches Bleisalz.

Das *Silbersalz* besteht bei 80° getrocknet aus $\text{€}_8\text{H}_4\text{Ag}_2\Theta_4$, auch bei Anwendung von Ammoniak krystallisirt dasselbe Salz.

Die oben erwähnte *leichtlösliche Säure*, deren unlösliches Barytsalz sie von der Phtalsäure trennen liess, bildet abgeschieden und verdampft eine farblose völlig amorphe Masse, und ebenso ihre Salze. Inzwischen sind einige der letzteren ziemlich gut charakterisirt und deshalb vom Vf. untersucht. Nur die Salze der Alkalien sind im Wasser löslich. Säure

wie Salze zerlegen sich erst bei ziemlich hoher Temperatur unter Entwicklung aromatischer Dämpfe. Das Barytsalz bestand aus $C_{16}H_{14}Ba_3O_{14}$, und das Bleisalz aus $C_{16}H_{14}Pb_3O_{14}$. Man könnte für die Säure die Formel, $C_8H_{10}O_7$, annehmen.

Die *humusartige Substanz*, ein constanter Begleiter der Oxydationsproducte des Benzols, löst sich leicht in Natron oder Ammoniak und ist daraus durch Säuren fällbar. Glänzend schwarz, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, hat sie viel Aehnlichkeit mit Gallhuminsäure, auch der Gehalt an Base in manchen ihrer Salze stimmt damit überein, es ist aber schwerlich diese Identität festzustellen, da es überdies fraglich ist, ob überhaupt die Gallhuminsäure eine einfache chemische Verbindung ist.

Schliesslich suchte der Vf. den Vorgang aufzuhellen, dem die Phtalsäure ihre Entstehung verdankt. Auf Grund ihres Verhaltens gegen Kalk in der Hitze (und gegen Kalkhydrat), betrachtete sie Kolbe als Dicarbonsäure des Benzols, $C_6H_4.(CO)_2H_2.O_2$; ähnliches nahm man für die ihr isomere Terephtalsäure an, nachdem das Xylol als Dimethylbenzol synthetisch erkannt war. Aber noch ist keine von beiden synthetisch darzustellen versucht worden. Der Vf. unternahm dies auf Grund der oben erwähnten Resultate, wonach aus dem Benzol Benzoësäure gebildet wurde. Es war sehr wahrscheinlich, dass die bei der Oxydation des Benzols gleichzeitig entstehende Phtalsäure als eine Fortsetzung der Reaction auf die Benzoësäure auftrat, d. h. $C_6H_6 + (CH_2O_2)_2 + O_2 = C_6H_4.(CO.HO)_2 + 2H_2O$, oder aber, dass die Phtalsäure erst aus der Benzoësäure sich bildete: $C_6H_5.CO.HO + CH_2O_2 + O = C_6H_4.(CO.HO)_2 + H_2O$.

Die *Synthese der Phtalsäure* gelang, als Benzoësäure (50 Th.) mit Schwefelsäure (600 Th. $\dot{H}\ddot{S}$ + 200 Th. $\dot{H}$) und Braunstein (100 Th.) im Wasserbad erwärmt wurde. Der Braunstein wird allmählich zugesetzt und wenn er zersetzt ist, zieht man aus der mit Wasser verdünnten und filtrirten Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether die Phtalsäure aus und verfährt behufs ihrer Reinigung wie oben.

Umgekehrt versuchte der Vf. auch die Phtalsäure zu Benzoësäure zu reduciren, indem er sie mit Jodwasserstoff-

säure behandelte. In der That stellte sich bei 150° die Reduction ein und es bildeten sich Benzoësäure, Jod und Kohlensäure, letztere augenscheinlich durch die Einwirkung des Jods auf die abgespaltene Ameisensäure: $C_6H_4(C\Theta.H\Theta)_2 + 2HJ = C_6H_5.C\Theta.H\Theta + J + CH_2\Theta_2$. Die Jodwasserstoffsäure darf aber nicht zu concentrirt sein, sonst entsteht ein Kohlenwasserstoff, der alle Eigenschaften des Benzols besitzt.

Aus dem Bisherigen ergiebt sich der Zusammenhang des Benzols mit den Dicarbonsäuren und dieser unter einander. Eine Säure, $C_6H_4\Theta_2$ (Benzensäure), giebt es als Oxydationsproduct des Benzols nicht.

Den schematischen Zusammenhang versinnlicht der Vf. in dieser Weise:

$$\underbrace{\begin{matrix} H_2 & H_2 & H_2 \\ C_2 & C_2 & C_2 \end{matrix}}_{\text{Benzol}} \qquad \underbrace{\begin{matrix} (C\Theta H\Theta)_2 & H_2 & H_2 \\ C_2 & C_2 & C_2 \end{matrix}}_{\text{Terephtalsäure}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix} (C\Theta H\Theta)H & (C\Theta H\Theta)H & H_2 \\ C_2 & C_2 & C_2 \end{matrix}}_{\text{Phtalsäure}}$$

In gleicher Richtung untersucht der Vf. jetzt die Oxydationsproducte des Chlorbenzols.

XXVI.

Isomerien der aromatischen Säuren.

Im Anschluss an frühere Mittheilungen (dies. Journ. **102**, 346) geben Hübner und R. Biedermann weitere darauf bezügliche Resultate ihrer Untersuchungen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 257).

Parachloramidobenzoësäure (Chloramidodracylsäure), wurde aus der Parachlornitrobenzoësäure mittelst Zinn und Salzsäure dargestellt:

$$C_7H_4Cl(N\Theta_2)\Theta_2 + 6Sn + 6HCl = C_7H_3Cl(NH_2)\Theta_2 + 2H_2\Theta + 6SnCl.$$

Nach Ausfällung des Zinns durch kohlensaures Natron verdampfte man das Filtrat, säuerte mit Essig an und fällte

durch essigsaures Kupfer das grüne krystallinische Kupfersalz, welches in Wasser sehr schwer löslich ist. Dieses wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat eingedampft. Die mehrmals aus Wasser umkrystallisirte Säure bildet farblose Nadeln, $ϴ_6H_3Cl(NH_2)ϴϴ.ϴH$, die in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Schmelzpunkt 212°.

Das *Barytsalz* kann leicht in farblosen Krystallen erhalten werden und ist sehr löslich.

Das *Bleisalz* krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln, $ϴ_7H_3Cl(NH_2)Pbϴ_2$.

Amidobenzoësäure, $ϴ_6H_4(NH_2)ϴϴϴH$, durch Zersetzen der vorigen Säure mit Natriumamalgam, Ausfällen der mit Essig angesäuerten Lösung durch Kupferacetat, Zerlegung des Kupfersalzes durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen scheidet sich die Amidosäure in kleinen Nadeln, zu Warzen gruppirt, aus. Sie ist völlig identisch mit der gewöhnlichen Benzamidsäure und verschieden von der durch Beilstein, Wilbrand und Fischer dargestellten isomeren Säure (dies. Journ. 92, 343). Es wurden zur Verificirung bereitet ihr Barytsalz, aus Aether-Alkohol in Nadelgruppen $(ϴ_7H_4(NH_2)ϴ_2)_2Ba + 4H_2ϴ$ anschiessend, das Kupfersalz als schwer lösliches grünes Pulver, das Bleisalz in kleinen gelblichen Nadeln $Pb(ϴ_7H_4(NH_2)ϴ_2)_2$, die schwefelsaure Verbindung

$$(ϴ_7H_5(NH_2)ϴ_2)_2SH_2ϴ_4 + H_2ϴ$$

in atlasglänzenden Nadeln von 225 resp. 230° Schmelzpunkt.

Chloramidosalylsäure, $ϴ_7H_3Cl(NH_2)ϴ.Hϴ$. Die zur Bereitung erforderliche Chlorsalylsäure wurde aus reiner Salicylsäure mittelst Phosphorchlorid und die Chloramidosalylsäure wie die Parachlornitrobenzoësäure dargestellt. Wegen der zu grossen Löslichkeit der Säure stellt man am besten zuerst das schwerlösliche Kupfersalz und daraus das Bleisalz und aus diesem durch Schwefelsäure die freie Säure dar. Aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt bildet sie farblose kleine Nadeln von 212° Schmelzpunkt und scheint mit der Parachloramidobenzoësäure identisch zu sein.

Wandelt man die Chloramidosalylsäure durch Natriumamalgam ganz auf die oben angeführte Weise in die *Amid-*

säure um, so erhält man diese aus Alkohol in harten Warzen von 172—174° Schmelzpunkt und den Eigenschaften der gewöhnlichen Benzamidsäure. Zum Beweis dafür wurden das Kupfer- und Barytsalz und das Sulfat analysirt.

Endlich wurde Vergleichs halber noch die *gewöhnliche Benzamidsäure* aus Nitrobenzoësäure durch Zinn und Salzsäure dargestellt, um gewisse Angaben zu controliren. Man erhielt röthliche, leicht durch Umkrystallisiren zu entfärbende Warzen von 172—174° Schmelzpunkt, die zu farblosen Nadeln sublimirten.

Das Barytsalz hatte die beschriebenen Eigenschaften und Wassergehalt.

Das Kalksalz wurde in grossen Tafeln und breiten Nadeln erhalten $(C_7H_4(NH_2)O_2)_2Ca + 3H_2O$. Es krystallisirt schwer, am besten aus Alkohol und Aether. Gewöhnlich wird nur das wasserfreie in feinen weissen Nadeln beschrieben.

Das *Bleisalz* ist noch nicht bekannt. Es krystallisirt in kleinen Nadeln oder grossen Blättern wasserfrei.

Die schwefelsaure Benzamidsäure hatte die oben angegebene Formel und Schmelzpunkte.

Die Schlussfolgerung ist also:

dass die drei Amidobenzoësäuren aus der Nitrobenzoësäure, Parachlornitrobenzoësäure und Chlornitrosalylsäure keine Unterschiede zeigen.

XXVII.

Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern.

Im Anschluss an die früheren Untersuchungen (dies. Journ. **104**, 51), theilen jetzt Linnemann und Siersch neue Versuche über Bildung der Alkohole mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 249, 261).

Linnemann gewann den *Aethylalkohol aus wasserfreier Essigsäure* in folgender Art: es wurde zu fein gepulvertem, wo möglich völlig trocknem Natrium- (4procentig) Amalgam (250 Grm.) das Anhydrid (15 Grm.) unter fleissigem Durcharbeiten der Masse successiv hinzugegossen und wenn bei

weiterem Schütteln keine Erhitzung mehr eintritt, der staubig trockne Kolbeninhalt mit Schnee durchgeschüttelt. Wenn die Masse zerflossen ist fügt man noch Wasser, etwas frisches Amalgam hinzu, lässt eine Zeitlang stehen und filtrirt eine ölige Substanz durch nasses Filter ab.

Das Filtrat, mit Pottasche gesättigt, wird destillirt, und das Destillat sechsmal im Wasserbade fractionirt. Der hierbei gewonnene Aethylalkohol nochmals mit geglühter Pottasche entwässert und rectificirt, hatte folgende Eigenschaften: farblos, beweglich, fast geruchlos, nur wenig weingeistig riechend, spec. Gew. bei + 19° C. 0,8086 (verglichen mit Wasser von + 19° C.). Siedepunkt corrig. 760 Mm. = 78,09° C. Zusammensetzung 52,01 p.C. Kohlenstoff, 13,20 p.C. Wasserstoff.

Das aus diesem Alkohol mit Jod und Phosphor bereitete Jodür hatte bei + 19° C. spec. Gew. = 1,9265 und corrig. Siedepunkt für 760 Mm. = 72,27 C.

Die Ausbeute aus 400 Grm. Anhydrid von Alkohol betrug 15 Grm. Nebenbei bildeten sich sehr viel essigsaures Natron und ein in Wasser schwer lösliches Oel von gewürzigem Geruch. Die Entstehung des Aethylalkohol durchläuft die 3 Phasen:

$$C_4H_6O_3 - O = C_4H_6O_2\,;\ C_4H_6O_2 + H_2 = 2\left(\begin{matrix}C_2H_3O \\ H\end{matrix}\right);$$

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_3O \\ H\end{matrix}\right) + 2H_2 = 2\left(\begin{matrix}C_2H_5 \\ H\end{matrix}\Big\} O\right).$$

Zur Synthese des *normalen primären Gährungspropylalkohols* schlug Linnemann folgenden Weg ein: aus 30 Kilo fuselfreien 95procentigen Weingeists wurde in näher beschriebener Art portionsweise Aetherschwefelsäure, deren Kalksalz und daraus das Kalisalz dargestellt. Ausbeute 20 Kilo trocknes Kalisalz. Diese wurden mit ebensoviel fein gepulvertem Cyankalium (nach Liebig bereitet) innigst gemengt und in Portionen von 1½ Kilo der trocknen Destillation unterworfen. Das aus dem Destillat unter 110° C. aufgefangene Gemenge von Propionitril, Cyanäthyl und Alkohol wurde mit verdünnter Salzsäure (zur Zerstörung des Cyanäthyls) destillirt und das Destillat mit concentrirter Pott-

aschenlösung vermischt. Hierbei erhob sich das Propionitril an die Oberfläche und wurde abgehoben, erst mit fein gepulvertem Chlorcalcium geschüttelt, dann davon abgegossen, mit wenig Wasser geschüttelt und schliesslich mit festem trocknen kohlensauren Kali entwässert. Das Propionitril ging bei 96—97° C. über, roch angenehm ätherisch und betrug 2650 Grm.

Dasselbe wurde durch Einwirkung eines gleichen Gewichts englischer Schwefelsäure, mit $^3/_7$ Gewichtstheilen Wasser verdünnt, in kleinen Portionen und erst nach völliger Abkühlung successiv zugemischt, derartig zersetzt, dass man das 12 Stunden gestandene Gemisch 6 Stunden im Wasserbade mit aufrechtstehendem Kühler erhitzte. Der Rückstand im Kolben bestand aus zwei Schichten, deren untere bald erstarrte. Beide wurden, jede für sich, die untere mit Wasser destillirt und so die gebildete Propionsäure und das unzersetzte Propionitril vom Ammoniaksulfit und der Schwefelsäure getrennt. Das bei Sättigung des Destillats mit Natron oben aufschwimmende Propionitril wurde erneuerter Behandlung mit Schwefelsäure unterworfen und später derselbe Process noch ein drittes Mal wiederholt, ehe es so ziemlich umgesetzt war.

Die alkalische Propionsäurelösung, so lange gekocht, bis sie kein Ammoniak mehr entwickelte und dann mit Salzsäure gerade neutralisirt und eingedampft, gab so leicht Krystalle wie essigsaure Natronlösung, und da man gewöhnlich behauptet, das aus Propionitril bereitete propionsaure Natron enthalte essigsaures Natron und letzteres könne durch Krystallisation von dem propionsauren Natron geschieden werden, so krystallisirte der Vf. den ersten Anschuss, von Mutterlauge befreit, aus Wasser um und erhielt wieder einen reichlichen Anschuss, der in Silbersalz verwandelt, sich als reines propionsaures Salz auswies. Die Propionsäure, so bereitet wie oben angegeben, ist also rein von Essigsäure und ihr Natronsalz krystallisirt ziemlich leicht.

Die 3 Kilo erhaltenes propionsaures Natron (trocken) wurden zum Theil in Versuchen verloren, die das Anhydrid durch Einwirkung von Phosphorchlorür oder Phosphorchlorid

oder Oxychlorid liefern sollten. Nur eine unbedeutende Kleinigkeit reines Anhydrid wäre mit grossen Opfern so zu gewinnen gewesen. Der Vf. gelangte vielmehr zu dem gewünschten Ziele durch Einwirkung von Chlorpropionyl auf geschmolzenes propionsaures Natron; er erhielt aus 2000 Grm. des letzteren 970 Grm. Flüssigkeit, welche 350 Grm. reines Anhydrid (von 164—166° Siedepunkt), 400 Grm. von 160—164° Siedepunkt, 150 Grm. von 150—160° Siedepunkt und 70 Grm. von unter 150° C. Siedepunkt lieferte.

Das Chlorpropionyl wurde aus Propionsäurehydrat durch Phosphorchlorür dargestellt und das erstere aus trocknem propionsauren Natron durch trocknes Salzsäuregas abgeschieden und nachher durch einen trocknen Luftstrom vom gelösten Chlorwasserstoffgas befreit. Die rectificirte Säure hatte bei + 18° C. ein spec. Gew. = 0,992 und corrig. Siedepunkt = 140,5° C. bei 760 Mm. Die Einwirkung des Phosphorchlorürs geht im Wasserbad ruhig von Statten, aber das entweichende Salzsäuregas reisst viel Chlorpropionyl mit fort und da ausserdem das destillirte Chlorpropionyl durchaus frei von Salzsäuregas sein muss und demnach mit einem trocknen Luftstrom behandelt werden muss, so ist es rathsam, diese Gasströme durch Natronlauge zu leiten und so wenigstens den verflüchtigten Theil Propionsäure wieder zu gewinnen.

Die *Umwandlung des Propionsäureanhydrids in den Propylalkohol* geschah auf dieselbe Art, wie oben für die Essigsäure angegeben ist. Das Nebenproduct an einem unlöslichen Oel war hier viel reichlicher. Der aus dem Destillat unter 110° abgeschiedene, mit kohlensaurem Kali und etwas Natrium entwässerte Alkohol, im Betrag 16 Grm., war nach dem Vf. noch nicht ganz rein, denn sein Siedepunkt lag zwischen 87 und 94° C. Er war farblos, roch äusserst schwach weingeistig, brannte mit leuchtender Flamme und löste sich in allen Verhältnissen in Wasser. Der Vf. hat zunächst nur seine Verschiedenheit vom Isopropylalkohol festgestellt, indem er das Jodür, Bromür und die Säure daraus darstellte.

Das *Propyljodür*, C_3H_7J, mittelst Phosphor und Jods bereitet, und über wasserfreier Phosphorsäure entwässert, war

farblos, leicht beweglich, unlöslich in Wasser, roch wie Jodäthyl und hatte bei + 21° C. das spec. Gew. = 1,7012 und corrig. Siedepunkt unter 760 Mm. B. = 102,5° C.

Das *Propylbromür*, mittelst rauchender Bromwasserstoffsäure gewonnen, hatte 68—72° C. Siedepunkt, im Wasser war es unlöslich und sank darin unter.

Die mittelst Kalibichromat und Schwefelsäure bewirkte Oxydation zu Propionsäure ging ohne Kohlensäureentwicklung vor sich und giebt entscheidenden Beleg für den Alkohol als einen primären.

Es steht also nun fest, dass vom Aethylalkohol aus die Synthese der beiden theoretisch möglichen Tritylalkohole ausführbar ist, denn aus dem Propionitril durch die Aminbase hindurch erhält man den secundären Propylalkohol und aus dem Propionsäureanhydrid, wie oben gezeigt worden, den primären. Die Frage ist nun, erhält man aus den beiden Buttersäuren, die aus den Propylalkoholen darstellbar sind, sämmtliche 4 theoretisch mögliche Tetrylalkohole?

Einen Beitrag zur Beantwortung dieser Frage hat Siersch gegeben in den Versuchen zur Umwandlung des Isopropylalkohols in Butylalkohol, bei welchen er ebenso verfuhr wie früher in der Umwandlung des Aethylalkohols (dies. Journ. **104**, 54).

Es wurden bei 89—90° C. siedendes Isopropyljodür und Cyankalium in Weingeist gelöst, längere Zeit gekocht, um das Isobutyronitril darzustellen. Die so erhaltene weingeistige Lösung (von Aetherarten) befreit, destillirt man mit Salzsäure, um das nebenbei vorhandene Isopropylcyanür zu zerstören, und dabei bildete sich das Hydrochlorat einer organischen Base (s. unten).

Die so gereinigte weingeistige Lösung des Nitrils wurde nun nach älterem Verfahren mit Salzsäure und Zink behandelt und lieferte, obwohl nur wenig salzsaures Salz der neuen Base, frei von Salmiak. Man verwandelte letzteres in salpetrigsaures Salz und dieses in Alkohol, und erhielt nach dem Entwässern mit Pottasche eine dickliche, bei —4° nicht erstarrende und zwischen 75 und 78° C. siedende Flüssigkeit,

angenehm wie Isopropylalkohol riechend, und in Wasser nach allen Verhältnissen löslich.

Die Analyse dieses Alkohols war unbefriedigend, sie führte zu der Formel $2(C_4H_{10}O) + H_2O$, wenn man überhaupt den Alkohol als rein ansieht. Im Wesentlichen hatte man es mit Butylalkohol zu thun, denn das daraus dargestellte Jodür kochte zwischen 90 und 100° und enthielt 69,9 p.C. Jod (die Theorie fordert 69 p.C.).

Zunächst wird aber der Vf. neue Versuche mit Isobutyronitril machen, welches aus Isobuttersäure dargestellt ist.

Das oben erwähnte Hydrochlorat einer organischen Base war ein Gemenge zweier Salze, denn als die Basen daraus abgeschieden waren, liessen sie sich durch fractionirte Destillation in *Isopropylamin* und *Diisopropylamin* scheiden.

Das Isopropylamin ist eine farblose leicht bewegliche brennbare Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruch etwas nach Häringslake, mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, hat bei + 18° C. ein spec. Gew. = 0,690 und unter 743 Mm. siedet es bei 31,5° C. Alle diese Eigenschaften differiren von denen des Propylamins, welches Mendius aus Propionitril darstellte. Die Zusammensetzung aber ist C_3H_9N.

Das *salzsaure Isopropylamin* ist sehr zerfliesslich und kann in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden. — Sein Doppelsalz mit Platinchlorid bildet goldglänzende Schuppen, schwer in Wasser und Alkohol löslich.

Dass diese Base dem Isopropylalkohol entstammt, lehren der niedrigere Siedepunkt und seine Verwandlung in einen Alkohol mit allen Eigenschaften des Isopropylalkoholhydrats, der wohl charakterisirtes Isopropyljodür lieferte.

Das *Diisopropylamin*, $C_6H_{15}N$, ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 0,722 spec. Gew. bei + 22° C. und 83,5—84° C. Siedepunkt unter 0,743 M. B. Leicht brennbar, schwer in Wasser löslich, von ammoniakalischem Geruch und laugenhaftem Geschmack.

Das *Hydrochlorat* ist sehr zerfliesslich, in kleinen Nadeln krystallisirend und die *Platinverbindung*, $C_6H_{16}Cl_3Pt$, schiesst

in schönen rothgelben Tafeln an, ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aetherweingeist aber schwer löslich.

Als Linnemann sein Nitril (s. oben) ebenfalls durch Kochen mit Salzsäure von Cyanäthyl befreite, erhielt er das Hydrochlorat nicht von Aethylamin, sondern bemerkenswerther Weise von Mono-, Di- und Tri-Aethylamin. Letztere Base musste also aus dem Cyanäthyl durch Einwirkung der Salzsäure entstanden sein. Ob Hofmann auf dergleichen Facta stossen und die Erklärung dafür geben wird, erwarten wir aus seinen weiteren Mittheilungen über die den Nitrilen isomeren Cyanverbindungen.

XXVIII.

Ueber Quecksilbernaphtyl und einige Naphtalinderivate.

In der Absicht, aus dem Monobromnaphtalin das Dinaphtyl darzustellen, unterwarfen R. Otto und G. Möries dasselbe der Einwirkung des Natriumamalgams, erhielten dabei jedoch nicht das gewünschte Product, sondern Quecksilbernaphtyl (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 164).

Das Bromnaphtalin für diese Versuche wurde nach Glaser (dies. Journ. **96**, 439) bereitet. Siedepunkt 277—278°. Man mischte es mit zwischen 120—140° siedendem Steinkohlenöl und mit teigigem Natriumamalgam, erhitzte lange Zeit zum Sieden und filtrirte heiss ab. Das erkaltende Filtrat sonderte fast alles Quecksilbernaphtyl in kleinen gelben Krystallen aus und diese reinigte man durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff.

Das *Quecksilbernaphtyl* bildet kleine farblose glänzende Prismen, $\left.\begin{matrix}€_{10}H_7\\€_{10}H_7\end{matrix}\right\}Hg$, luft- und lichtbeständig, geruchlos, in Wasser gar nicht, in kochendem Alkohol wenig, in heissem Benzol leichter, in heissem Schwefelkohlenstoff und Chloroform am leichtesten löslich. Schmelzpunkt 243°. Nicht ganz unzersetzt flüchtig.

Durch Erhitzen mit Natronkalk zerfällt es in Quecksilber, Naphtalin, harzige Massen und einen krystallisirbaren bei 133° schmelzenden Kohlenwasserstoff, der vielleicht unreines Naphtalin, vielleicht Dinaphtyl ist.

Durch concentrirte Jodwasserstoff-, Brom- oder Chlorwasserstoffsäure zersetzt sich das Quecksilbernaphtyl in Naphtalin und die entsprechenden Quecksilberhaloidsalze.

Schwefelwasserstoff wirkt auf das mit Alkohol übergossene Quecksilbernaphtyl gar nicht ein.

Rauchende Salpetersäure verwandelt es in ein Nitrosubstitut des Naphtalins und Quecksilbernitrat, verdünnte Salpetersäure in Naphtalin und Quecksilbernitrat, Schwefelsäure in Sulfonaphtalinsäure und Quecksilbersulfat.

Mit Jod verbindet sich in Schwefelkohlenstoff gelöstes Quecksilbernaphtyl zunächst, wenn man nur 2 Aeq. Jod anwendet, wenn mehr, dann zersetzt es sich in Jodnaphtalin und Quecksilberjodid.

Das *Bijodquecksilbernaphtyl*, $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_7\\ \mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_7\end{matrix}\right\}\mathrm{HgJ}_2$, wird aus Alkohol in atlasglänzenden biegsamen farblosen Nadeln erhalten, die lichtbeständig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Benzol und Kohlensulfid sind. Schmelzpunkt 185°. Nicht unzersetzt flüchtig. Durch glühenden Kalk zerlegen sie sich in Naphtalin, Jod und Quecksilberoxyd.

Monojodnaphtalin, $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_7\mathrm{J}$. Setzt man zu dem in Kohlensulfid gelösten Quecksilbernaphtyl so lange Jod in demselben Lösungsmittel hinzu bis die violette Farbe bleibend wird, so krystallisirt Quecksilberjodid aus und das Filtrat davon giebt beim Abdestilliren des Kohlensulfids ein gelbes Oel, aus welchem das beigemengte Jodquecksilber durch Jodkalium auszuziehen ist.

Nochmals destillirt bildet das Jodnaphtalin ein dickes gelbes Oel von eigenthümlichem Geruch, über 300° Siedepunkt, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Brom ist von ganz analoger Wirkung auf Quecksilbernaphtyl wie Jod.

In erwärmtem Eisessig löst sich das Quecksilbernaphtyl leicht auf und es entstehen Naphtalin und *Acetoquecksilberoxynaphtyl*, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} HgO$, welche beide nach Zusatz von Wasser sich niederschlagen. In heissem Alkohol gelöst krystallisirt beim Erkalten zuerst Naphtalin, dann im Verdampfen die Quecksilberverbindung. Diese bildet glänzende weisse geruchlose Nadeln oder Tafeln von 154° Schmelzpunkt, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Eisessig, Kohlensulfid, Benzol, Chloroform. Sie wird durch Salzsäure, Jodwasserstoff etc. in Essigsäure, Naphtalin und Quecksilberhaloidsalz zerlegt.

Ameisensäure giebt mit Quecksilbernaphtyl eine krystallisirende, Buttersäure eine ölförmige Verbindung.

Das Quecksilbernaphtyl ist unempfindlich gegen Wasser von 140°, gegen Natriumamalgam, gegen Jodäthyl, gegen Zink, Kupfer, Zinn und gegen Quecksilberchlorid.

Sulfonaphtalinchlorür in alkoholischer Lösung wird durch Natriumamalgam in Naphtalin und schwefligsaures Natron zerlegt. Dasselbe erfährt die Sulfonaphtalinsäure und unterscheidet sich dadurch von der ihr verwandten Sulfobenzolsäure und deren Homologen.

Gegen Zink und verdünnte Schwefelsäure verhält sich aber das Sulfonaphtalinchlorür gleich dem Sulfobenzolchlorür. Man erhält Naphtylsulfhydrat.

In Aether gelöstes Sulfonaphtalinchlorür giebt mit Natriumamalgam naphtalinschwefligsaures Natron, dessen Säure ein schwerlösliches dickes Oel ist, leicht in Alkohol und Aether löslich und an der Luft in Sulfonaphtalinsäure übergehend.

Bromnaphtalinschwefelsäure entsteht beim Lösen des Monobromnaphtalins in Nordhänser Schwefelsäure. Sie bildet eine weisse asbestartige Krystallmasse, die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst.

Ihr *Kali-* und *Natronsalz* sind kleine glänzende Blättchen, leicht in Wasser und heissem Alkohol, wenig in kaltem Weingeist löslich.

Das *Kalksalz*, $\left.\begin{matrix}(\text{Є}_{10}H_6BrS\Theta_2)_2\\ \text{Єa}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 3H_2\Theta$. Weisse glänzende in Wasser und Weingeist lösliche Blättchen, die bei 180° ihr Wasser verlieren.

Das *Barytsalz*, dem vorigen ähnlich, enthält $2H_2\Theta$, die bei 150° weggehen.

Das *Bleisalz*. Kleine undeutliche Krystalle, schwer in kaltem Wasser löslich, enthalten $1^1/_2 H_2\Theta$, die bei 180° entweichen.

Das *Silbersalz*, schwerer weisser, im Kochen sich schwärzender Niederschlag.

Sulfobromnaphtalinchlorür, $\left.\begin{matrix}\text{Є}_{10}H_6BrS\Theta_2\\ Cl\end{matrix}\right\}$, eine ölige klebrige gelbliche Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol, mit Wasser sich zersetzend. Es wird durch Kalitinctur in Chlorkalium und sulfobromnaphtalinsaures Kali, durch Natriumamalgam in schweflige Säure, Naphtalin und Bromwasserstoff, wenn es aber in Benzol gelöst war, in bromnaphtalinschweflige Säure zerlegt. — Mit Ammoniak zerfällt es in Salmiak und das Amid der Sulfobromnaphtalinsäure, welches aus heissem Wasser in atlasglänzenden Blättchen, aus Weingeist in Nadeln krystallisirt und bei 195° schmilzt.

XXIX.

Einige Derivate des Radicals Silicoallyl.

Von

C. Friedel und A. Ladenburg.

(Compt. rend. t. 66, p. 816.)

Bekanntlich bildet sich beim einstündigen Erhitzen von 3 Mol. Siliciumäther und 1 Mol. Chlorsilicium auf ungefähr 150° C. ein Product, welches Friedel und Crafts Monochlorhydrin des Kieselsäureäthyläthers genannt haben, und welches die Zusammensetzung

$SiCl(C_2H_5O)_3$ *) besitzt.

*) Si = 28, Cl = 35,5, C = 12, H = 1, O = 16, Zn = 65.

Nach unseren Beobachtungen kann derselbe Körper leicht erhalten werden, wenn man 3 Mol. absoluten Alkohol in Tropfen zu 1 Mol. Chlorsilicium setzt, das Product der fractionirten Destillation unterwirft und das bei 156° C. Uebergehende auffängt. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$SiCl_4 + 3C_2H_5OH = SiCl(C_2H_5O)_3 + 3HCl.$$

Man erhält so eine reiche Ausbeute.

Das Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers wirkt, selbst beim Kochen, nicht auf Zinkäthyl ein. Setzt man jedoch zu dem Gemisch der beiden Körper einige Stückchen Natrium, so beginnt die Einwirkung bei gelinder Hitze, und muss man dieselbe mässigen, damit sie nicht zu heftig auftritt. Es entwickelt sich ein Gas, welches im Anfang der Reaction hauptsächlich aus Chloräthyl besteht; später kommt Chlor und Kohlenwasserstoffe (Aethyl und Aethylwasserstoff). Das Natrium bedeckt sich mit pulverförmigem Zink und verschwindet nach und nach, so dass die flüssige Masse endlich Zink und Chlornatrium enthält.

Wenn die Gasentwicklung aufhört, unterbricht man die Operation und destillirt das erhaltene Product. Der grössere Theil geht nach einigen fractionirten Destillationen zwischen 159 und 162° C. über, wenn man 1 Mol. Zinkäthyl auf 2 Mol. des Monochlorhydrins angewandt hat.

Nach der Analyse besitzt der Körper die Formel:

$$SiC_2H_5(C_2H_5O)_3,$$

welche auch der Dampfdichte entspricht.

Gefunden 6,92
Berechnet . . . . . . 6,65.

Bei 0° C. beträgt seine Dichte 0,9107.

Man sieht, dass 1 At. Chlor in dem Monochlorhydrin durch das Radical C_2H_5 ersetzt ist. Der so erhaltene Körper ist eine ätherische Flüssigkeit, dessen angenehmer Geruch an den des Kieselsäureäthers erinnert. Er ist unlöslich in Wasser, aber in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Feuchtigkeit wandelt ihn allmählich in Alkohol und höher siedende Producte um, welche ohne Zweifel Polysili-

cate sind, denen analog, welche aus dem Kieselsäureäther entstehen.

Ammoniak und selbst alkoholische Kalilösung zersetzen ihn nicht vollständig. Er hat eine grosse Beständigkeit mit dem Kieselsäureäther gemein, so dass er erst über 100° C. von Salpetersäure vollständig oxydirt wird. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn augenblicklich. Mit sehr concentrirter und heisser Kalilösung zusammengebracht, erzeugt er eine lebhafte Reaction und zersetzt sich rasch in zwei Schichten, welche mit Ausnahme einiger kleinen ölförmigen Tröpfchen, beide in Wasser löslich sind.

Wenn man diese Lösung mit Salzsäure neutralisirt, oder noch besser, wenn man zur neutralisirten Lösung Chlorammonium giebt, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, welcher der Kieselsäure gleicht. Dieser Niederschlag stellt, filtrirt und über Schwefelsäure getrocknet, ein weisses Pulver dar, das auf Platinblech erhitzt, brennt und sich dabei schwärzt. Er ist löslich in Kali und daraus durch Salzsäure fällbar. Die schwach alkalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen oder gelblichen Niederschlag, der löslich in Ammoniak ist und Silberoxyd und eine Kohlenstoff-Kieselsäure enthält. Durch eine Verbrennung der Säure im Sauerstoffstrom haben wir gefunden, dass es ein Gemisch ist von einer kleinen Menge Kieselsäure und eines Körpers von der Formel:

$$SiC_2H_5O_2H.$$

Wir sind jedoch nicht im Stande gewesen den Körper vollständig rein darzustellen.

Kali zerlegt also den neuen Aether nach folgender Gleichung:

$$SiC_2H_5(C_2H_5O)_3 + 2H_2O = SiC_2H_5O_2H + 3C_2H_6O.$$

Die Reaction ist derjenigen gleich, welche zwischen Kali und dem dreibasischen Ameisensäureäther von Kay stattfindet:

$$CH(C_2H_5O)_3 + 2H_2O = CHO_2H + 2C_2H_6O.$$

In beiden Fällen erhält man, statt eines dem Aether genau entsprechenden Hydrats einen Körper, der 1 At. H_2O weniger enthält. Die Reaction findet in vielen Fällen statt,

z. B. wenn man Acetal oder zweifach essigsaures Aldehyd mit Kali behandelt.

Man kann den neuen Aether als homolog dem von Kay betrachten, in dem 1 At. Kohlenstoff durch Silicium vertreten wird. Er ist ausserdem wirklich homolog einem Körper, den wir früher unter dem Namen, dreibasischer siliciumameisensaurer Aether beschrieben haben.

$SiH(C_2H_5)_3$	$SiC_2H_5(C_2H_5O)_3$.
Dreibasischer Siliciumameisensäure-Aether	Dreibasischer Siliciumpropionsäure-Aether

Man kann dem neuen Aether den Namen, dreibasischer siliciumpropionsaurer Aether, geben, denn er verhält sich so zur Propionsäure, wie der dreibasische siliciumameisensaure Aether zur Ameisensäure.

Man kann ihn noch betrachten als die Triäthylverbindung eines Glycerins, in welchem 1 At. Kohlenstoff durch 1 At. Silicium vertreten wird. Die Gruppe (SiC_2H_3) muss in der That die Rolle eines dreiatomigen Radicals spielen, wie das Allyl ($\overset{'''}{C_3H_5}$); wir können diese beiden Radicale nicht in Betreff ihrer Constitution, sondern nur in Bezug auf ihre Atomigkeit vergleichen.

Wenn man statt eines halben Moleküls Zinkäthyl 1 Mol. auf das Monochlorhydrin des Kieselsäureäthers einwirken lässt, so entsteht auch eine Reaction, aber es bildet sich ein Product, welches niedriger siedet und eine grössere Menge Kohlenstoff enthält. Bei der Analyse des zwischen 155 und 156° C. übergehenden Körpers haben wir Zahlen gefunden, welche fast ganz genau folgender Formel entsprechen:

$$Si(C_2H_5)_2(C_2H_5O)_2.$$

Dieser Körper scheint durch eine Reduction des dreibasischen siliciumpropionsauren Aethers im Augenblick seiner Entstehung gebildet zu werden. Man kennt eine analoge Reaction, nämlich die Umwandlung des Borsäureäthers in Boräthyl, welche Frankland und Duppa durch Einwirkung von Zinkäthyl realisirten.

Derselbe Körper muss sich durch Einwirkung von Zinkäthyl auf das Dichlorhydrin des Kieselsäureäthyläthers bil-

den, und beabsichtigen wir, denselben zum Studium seiner Reactionen darzustellen, so wie auch die Siliciumpropionsäure einer ausführlicheren Untersuchung zu unterwerfen.

XXX.

Ein neuer mit dem Caprylalkohol isomerer Alkohol.

Bekanntlich stellte Würtz vor mehreren Jahren aus Jodamylen durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd das Amylenhydrat dar, und zeigte, dass auch aus anderen Kohlenwasserstoffen ähnliche Verbindungen erhalten werden können. Bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Jodcaprylen fand er jedoch, dass der Kohlenwasserstoff zum grössten Theil regenerirt wird und nur eine kleine Menge eines oxydirten Körpers entsteht.

P. de Clermont hat die Versuche wieder aufgenommen und theilt (Compt. rend. t. 66, p. 1211) folgendes über einige neue Caprylenverbindungen und das Caprylenhydrat mit.

Jodcapryl bildet sich beim Erhitzen von Caprylen mit bei 0° C. gesättigter Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzener Röhre bei 100° C. Die Reaction ist im Verlauf einiger Stunden beendet, man wäscht das entstandene Product zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge, um es von Jodwasserstoff zu befreien und trocknet es über Chlorcalcium. Es ist eine bei 120° C. siedende ölige Flüssigkeit von gelber Farbe, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Am Licht zersetzt es sich unter Freiwerden von Jod und geht endlich in eine schwarze Materie über.

Sein spec. Gew. beträgt 1,33 bei 0° und 1,314 bei 21° C.

Quecksilber entfärbt das durch freies Jod gefärbte Jodcapryl augenblicklich unter Bildung von Jodquecksilber.

Bromcapryl entsteht unter denselben Umständen, wie Jodcapryl bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Caprylen. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die etwas höher siedet als die Jodverbindung, und bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd ebensowenig das Caprylenhydrat liefert, als diese.

Essigsäure-Caprylüther entsteht bei Einwirkung von in Aether vertheiltem essigsauren Silber auf Jodcapryl, neben Essigsäure und Caprylen. Man zieht die Masse mit Aether aus, verjagt denselben, wäscht mit kohlensaurem Kali zur Wegnahme der Essigsäure und trocknet endlich das Product über Chlorcalcium. Nach Entfernung des Caprylens durch fractionirte Destillation, erhält man den Aether als eine farblose Flüssigkeit, von angenehmem Fruchtgeruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Seine Dichte ist bei 0° C. 0,822 und bei 26° C. 0,803. Sein Siedepunkt ist niedriger als der des Essigsäure-Capryläthers von Bouis, der bei 193° C. liegt.

Caprylenhydrat entsteht bei der Destillation im Wasserbad von Essigsäure-Capryläther mit der äquivalenten Menge Kali. Das von Essigsäure und Caprylen gereinigte Destillat wurde der fractionirten Destillation unterworfen und das zwischen 174 und 178° C. Uebergehende analysirt. Nach der Analyse ergiebt sich die Formel $C_8H_{18}O$. Das Caprylenhydrat ist eine durchsichtige, farblose, sehr leicht bewegliche, nicht ölige Flüssigkeit, von aromatischem Geruch und brennendem haftenden Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Seine Dichte ist 0,811 bei 0° C. und 0,793 bei 23° C. Während drei Stunden auf 280° C. erhitzt, veränderte es sich nicht. Gasförmige Salzsäure scheint dasselbe nicht anzugreifen; mit einer concentrirten Lösung in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, bildet sich Chlorcapryl. Mit Jodwasserstoff auf diese Weise behandelt bildet es Jodcapryl.

Setzt man Brom zum Caprylenhydrat, so wird dasselbe absorbirt und es bilden sich verschiedene Producte, von denen Vf. Bromcapryl und Monobromcaprylen nachgewiesen hat.

Gestützt auf diese Versuche zieht Vf. den Schluss, dass sein Alkohol, wenn er auch in seinen Verbindungen dem Caprylalkohol von Bouis sich ähnlich verhält, doch nur isomer mit diesem ist, und verspricht weitere Versuche zu bringen.

XXXI.

Ueber das Mesitylen.

Isoxylol und dessen Derivate.

Die Ergebnisse der früheren Untersuchungen über das Mesitylen (dies. Journ. **102**, 245; **106**, 36 u. 40) liessen keinen Zweifel darüber, dass die Mesitylensäure der Benzoësäure homolog sei. Demnach war zu erwarten, dass sie auch bei der Destillation mit Kalk einen dem Benzol homologen Kohlenwasserstoff liefern würde, ein Dimethylbenzol-Xylol. Als Fittig und Velguth diese Destillation ausführten, erhielten sie in der That einen Kohlenwasserstoff von der erwarteten Zusammensetzung, aber nicht mit den Eigenschaften des Xylols in allen Dingen übereinstimmend. Sie nennen ihn *Isoxylol* (Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 1).

Bei der Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs ist es wichtig, reine und nicht mit Uvitinsäure verunreinigte Mesitylensäure zu verwenden, weil sonst ein sehr schwer zu trennendes Gemisch von Isoxylol und Toluol erhalten wird. Das Product wird mit kohlensaurem Natron gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und über Natrium rectificirt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung Ɵ_8H_{10}. Die Eigenschaften waren folgende:

Siedepunkt 138—139°. Aeusseres Ansehen das des Xylols und auch sonst letzterem in vielen Beziehungen gleichend, aber verschieden im Verhalten gegen Oxydationsmittel. Die Vff. stellten gleichzeitig der genaueren Vergleichung halber aus reinem Xylol und Isoxylol diejenigen correspondirenden Verbindungen dar, welche für das Xylol bekannte charakteristische Eigenschaften besassen. Dazu wurden gewählt: Die Di- und Trinitro-, Amidonitro- und Diamidonitro-Verbindung, ferner das Bibromsubstitut. Alle diese besassen aus Isoxylol bereitet genau dieselben Eigenschaften wie aus dem Xylol dargestellt, so dass auch nicht irgend ein erheblicher Unterschied wahrnehmbar war.

Anders dagegen verhielt sich das Isoxylol, wenn es oxydirt wurde.

Während das Xylol durch verdünnte Salpetersäure leicht in Toluylsäure übergeht, wurde das Isoxylol dadurch selbst nach Tage langem Kochen fast gar nicht angegriffen. Es bildete sich höchstens ein wenig Nitroproduct, aber keine Spur einer Säure.

Während das Xylol durch Chromsäure in Terephtalsäure verwandelt wird, findet durch dasselbe Oxydationsmittel auf Isoxylol nur ein sehr langsamer Angriff statt und das Resultat ist eine neue, mit der Terephtalsäure isomere Säure, welche die Vff. *Isophtalsäure* nennen. Dieselbe kann leicht erhalten werden, wenn das mit Wasser verdünnte erkaltete Gemisch filtrirt und die auf dem Filter bleibende neue Säure mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Ihre Ausbeute hängt von der Zeit des Kochens ab und ist geringer, wenn man so lange gekocht hat, bis alles Isoxylol verschwunden ist. Zweitägiges Kochen genügt.

Die *Isophtalsäure* krystallisirt aus siedendem Wasser in langen sehr feinen farblosen Prismen, die fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, leichter löslich in Alkohol sind. Schmelzpunkt über 300°, aber schon in niedrigerer Temperatur flüchtig und fast unzersetzt sublimirbar. Dies ist also grosse Verschiedenheit von der Terephtalsäure, aber mehr Aehnlichkeit mit der Phtalsäure, die jedoch bei viel niederer Temperatur schmilzt, leichter in Wasser löslich ist und ganz verschiedene Salze giebt.

Der *isophtalsaure Baryt*, $Є_8H_4BaΘ_4 + 3H_2Θ$, ist leicht löslich und krystallisirt aus der sehr concentrirten Lösung in feinen farblosen Nadeln. Die entsprechenden terephtalsauren und phtalsauren Salze sind schwer löslich.

Der *isophtalsaure Kalk*, $Є_8H_4ЄaΘ_4 + 2^1/_2H_2Θ$, scheidet sich beim Verdunsten in feinen farblosen Nadeln aus, die sich in heissem Wasser fast gleich wie in kaltem Wasser lösen, etwas schwerer als das Barytsalz, aber viel leichter als der tere- und phtalsaure Kalk.

Das *Kalisalz*, $Є_8H_4K_2Θ_4$, ist in Wasser leicht löslich und wird am besten aus Weingeist in büschelförmigen Nadeln erhalten.

Das *Silbersalz*, $Є_8H_4Ag_2Θ_4$, amorpher unlöslicher Nieder-

schlag, der sich beim Erhitzen aufbläht wie Rhodanquecksilber.

Trotz der Gleichheit gewisser Derivate des Isoxylols und Xylols müssen diese beiden isomeren Kohlenwasserstoffe doch als verschieden angesehen werden. Wie aber diese Verschiedenheit zu erklären sei, dafür finden die Vff. in den bis jetzt für ähnliche Fälle aufgestellten Hypothesen keinen passenden Schlüssel. Es ist das Verständniss um so schwieriger, wenn man auch noch den dritten isomeren Kohlenwasserstoff, das Methyltoluol, zur Vergleichung heranzieht. Dieses giebt andere Substitutionsproducte, aber gleiche Oxydationsproducte wie das Xylol, es verhält sich also zum Xylol gerade umgekehrt wie das Isoxylol zu letzterem.

XXXII.

Ueber α-Hexylen und α-Amylen.

Die Kohlenwasserstoffe der Reihe, $Є_nH_{2n}$, von $Є_3$ angefangen, verhalten sich bekanntlich, je nach ihrer Abkunft, insofern verschieden, dass manche Alkohole liefern, die bei der Oxydation zu Aldehyden werden, andere isomere dagegen Alkohole, die bei der Oxydation in Acetone übergehen und daher stammt der Ausdruck, Aldehydalkohole und Acetonalkohole. Das bekannteste Beispiel ist das Hexylen, welches deshalb mit α- und β- bezeichnet ist. H. L. Buff glaubt die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens isomerer Kohlenwasserstoffe in der ungleichen Structur derselben begründet und zwar in der Weise, dass in der kettenförmigen Vereinigung der Elemente (unter denen der Vf. den Kohlenstoff als bivalent annimmt) die Aldehydalkohole H_2 und HΘ an einem der äusseren Kohlenstoffatome, die Acetonalkohole dagegen HΘ an einem der mittleren Kohlenstoffatome tragen (Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 341).

Der Vf. stellte sich nun die Aufgabe, zu ermitteln, auf welche Weise von 2 Isomeren das eine und das andere darstellbar sei, analog wie das Hexylen aus Mannit und das aus dem Hexylwasserstoff, von denen ersteres den Acetonhexyl-

alkohol, letzteres den Aldehydhexylalkohol liefert. Es schien ihm der Weg der Isolirung der Kohlenwasserstoffe in der Richtung zu liegen, wie Tollens das Aethyliden darstellte, und wie er selbst mit Geibel (dies. Journ. **104**, 507) das Hexyliden, d. h. das normale α-Hexylen gewann. Dass letzteres in der That diesen Namen verdient, hat der Vf. noch durch Darstellung und Analyse des Hexylacetats erhärtet. Dieses hat alle Eigenschaften des von Pelouze und Cahours aus Hexylwasserstoff dargestellten essigsauren Aethers und giebt mit Kalilauge den normalen Hexylalkohol von 151—156° Siedepunkt und 0,813 spec. Gew. bei 0°. (Pelouze Siedepunkt 150—152°, spec. Gew. 0,82 bei 17°.) Bei der Oxydation desselben durch chromsaures Kali und Schwefelsäure entsteht Capronsäure.

Um auf analoge Art das α-Amylen darzustellen, bereitete der Vf. zuerst aus Amylalkohol Chloramyl, behandelte dies mit ein wenig Jod und Chlorgas im Apparat mit Rücklaufkühler und fractionirte das Product. Der zwischen 155 und 160° überdestillirende Theil hatte 1,194 spec. Gew. bei 0° und nahezu die Zusammensetzung $C_5H_{10}Cl_2$, war also mit dem Amylenchlorür isomer und konnte als Amylidenchlorür angesehen werden. Der zwischen 185 und 190° übergehende Theil hatte 1,33 spec. Gew. bei 13° und ganz nahe die Zusammensetzung $C_5H_9Cl_3$.

Das Amylidenchlorür verhielt sich ähnlich wie Hexylidenchlorür gegen Natrium. Bei 65° war heftige Einwirkung, die Masse wurde gallertartig und entwickelte bei stärkerem Erhitzen Salzsäure, brennbare Gase und condensirbare Dämpfe. Letztere wurden fractionirt und gaben einen bei 28—30° siedenden Kohlenstoff von 0,679 spec. Gew. bei 0° und der Zusammensetzung des Amylens. Diesen betrachtet der Vf. vorläufig als α-Amylen und ertheilt ihm die Formel $C_4H_9 — CH$, abgeleitet von dem gechlorten Chloramyl $C_4H_9 — CHCl_2$.

XXXIII.

Notizen.

1) Mineralanalysen.

C. U. Shepard theilt die Analyse von einem neuen und einem schon bekannten Mineral mit (Sill. Amer. Journ. [2] 46, No. 137, p. 256).

1) Das neue Mineral nennt er *Aquacreptit*, weil es unter Wasser einen knackernden Ton von sich giebt. Es bildet haselnussgrosse vieleckige Stücken mit ebenen oder concaven Flächen, ähnlich wie der Miemit, anscheinend ganz homogen. Härte = 2,5. Spec. Gew. 2,08 (Shepard) — 2,05 (Eaton). Gelblichbraun, Strich orangegelb. Bruch halbmuschlig. Spröde. Klebt schwach an der Zunge. Unter Wasser fällt es nicht ganz zu Pulver.

Ungeglüht durch Königswasser zersetzbar unter Abscheidung von flockiger Kieselerde.

Die Analysen ergaben:

	Eaton	Humphrey	Shepard
Kieselerde . . .	43,03	41,56	41,00
Magnesia . . .	19,58	—	17,60
Eisenoxyd . . .	12,30	12,45	13,30
Thonerde . . .	5,56	6,71	4,00
Wasser	17,40	16,00	23,00

Es kommt in schmalen Klüften im Serpentin von West-Chester, Pennsylvanien, vor.

2) *Korundophilit*, von Chester in Massachussets, der bekannte Begleiter des Smirgels und der Talkschiefer, kommt hauptsächlich in zweierlei Gestalt vor und ist in diesen von Eaton analysirt.

Die eine Gestalt (I) ist die in Krystallen, begleitet von Diaspor, Rutil und Saphir. Diese ist auch schon von Pisani analysirt.

Die andere (II) ist die gemeinere Varietät, welche blätterig in schmalen Säumen auf beiden Seiten eines feinkörnigen Indianitganges auftritt.

Spec. Gew. der krystallisirten Varietät = 2,38 (Eaton).

Zusammensetzung:

	(I.)	(II.)
Kieselerde	24,77	24,69
Thonerde	25,52	28,52
Magnesia	21,88	21,86
Eisenoxydul	15,19	16,38
Wasser	11,98	—
	99,34	

Wo immer der Korundophilit in den Talk- oder Glimmerschiefer eingeht, bewirkt er so auffallende Verschiedenheiten des Gesteins, dass man dieses als ein neues, als Korundophilitschiefer, bezeichnen kann.

2) Enargit aus Californien.

Dieses Mineral, welches in der Morgensterngrube, District Mogul, Alpengrafschaft, sowohl derb, wie in kleinen rhombischen Prismen mit stark gestreiften Flächen vorkommt, hat E. W. Root analysirt (Sill. Amer. Journ. [2] 46, No. 137, p. 201).

Die Krystalle sind grauschwarz, sehr stark metallisch glänzend, die derbe Masse ist kupferfarbig auf frischem Bruch, sonst dunkelblau angelaufen. Sehr spröde, Strich schwarz. Härte = 4. Spec. Gew. = 4,34.

Die Analyse, in welcher die Scheidung des Antimons vom Arsen nach Bunsen und die Bestimmung des Kupfers nach Gibbs mit unterphosphorigsaurer Magnesia geschah, lieferte folgende Zusammensetzung:

Schwefel	31,81	31,51
Kupfer	45,94	45,95
Arsen	13,65	13,74
Antimon	6,04	—
Eisen	0,81	0,64
Kieselsäure	1,03	1,13

Nach Abzug des Eisens (als Schwefelkies) und der Kieselerde ergeben sich für die anderen Bestandtheile die Zahlen:

S	31,68	8 Aeq.
Cu	47,21	6 „
As	14,06	1 Aeq.
Sb	6,19	

also entsprechend $(\text{€uS})_3(As,Sb)S_5$.

Dieses Specimen des californischen Enargits unterscheidet sich von den anderen Vorkommnissen durch seinen hohen Gehalt an Antimon, denn der Enargit von Peru enthält nur 1,61, der von Neu-Granada 1,29, der von Colorado 1,37 p.C. und der von Chili gar keines.

---

3) Zersetzung einiger Silbersalze durch kochendes Wasser.

Kämmerer (Ann. d. Chem. u. Pharm. 148, 327) theilt darüber Folgendes mit.

Aepfelsaures Silber zersetzt sich sehr leicht und die Säure die nach Abscheidnng fast allen Silbers übrig bleibt, ist in Nichts von der Aepfelsäure verschieden.

Weinsaures Silber gab beim Destilliren mit Wasser ein saures Destillat, welches mit Barythydrat kohlensauren Baryt und ein mikroskopisch krystallisirendes Barytsalz lieferte. Der Retortenrückstand enthielt noch immer Silber, nach dessen Entfernung die grösste Menge der Weinsäure wieder gewonnen wurde.

Der Vf. beabsichtigt diese Zersetzung in alkalischer Lösung zu wiederholen.

[Ich bemerke dazu, dass die vor ein Paar Jahren von meinem Assistenten angestellten Versuche, das weinsaure Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung zu zerlegen, zu dem Resultat führten, welches der Vf. oben angiebt, nämlich Entwickelung von Kohlensäure und Rückstand von Weinsänre. Als aber der Rückstand mit immer erneuten Mengen kohlensauren Silberoxyds gekocht wurde, hinterblieb zuletzt kaum eine Spur eines Ammoniaksalzes und es schien die Weinsäure ganz in flüchtige Producte aufgelöst zu werden. Leider wurden die Destillationsproducte nicht verdichtet, so dass man nach einer etwa verflüchtigten Säure hätte suchen gekonnt. Der ganze Process ist übrigens ziemlich langwierig, ehe nur einige Drachmen weinsaures Silber zersetzt werden.

W.]

XXXIV.

Ueber die Patellarsäure, eine neue Flechtensäure und ihr Vorkommen in der *Parmelia scruposa (Patellaria scrup.).*

Von

Curt Heinrich Weigelt.

(Aus dem agriculturchemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)

Gelegentlich einer Arbeit über die Aschengehalte, über Phosphorsäure- und Stickstoffgehalte einiger Flechten, fand Knop*), dass der ätherische Auszug der *Parmelia scruposa* (*Patellaria scruposa* Hoffm. pl. l. t. II, f. 2; *Urceolaria scruposa* Ach. Lich. 338. Syn. 142)**), welcher die in ihr vorkommende Flechtensäure enthalten musste, nach freiwilligem Verdunsten des Aethers mit kaltem Barytwasser versetzt, vorübergehend eine blaue Färbung liefert. Auf dieses Verhalten gestützt, sprach Knop die Vermuthung aus, dass die *Parmelia scruposa* eine noch nicht bekannte Flechtensäure enthalten möchte. Eine weitere Untersuchung der fraglichen Substanz musste damals wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung einerseits, wegen Mangel an Material andererseits, unterbleiben.

Angeregt durch diese Mittheilung beschloss ich, wenn möglich, die neue Säure darzustellen, ihre Eigenschaften, Spaltungsproducte etc. zu studiren, sowie die Flechte selbst, und auch ihre Asche einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen. Das Letztere namentlich deshalb, weil Knop a. a. O. für die *Parmelia scruposa* einen Aschengehalt von 61 p.C. angiebt. Soweit mir bekannt, ist bis jetzt in keiner Pflanze ein höherer oder auch nur annähernd gleich hoher Aschengehalt nachgewiesen.

Mit Aufbietung fast des gesammten erreichbaren Materials gelang es die Nichtidentität der in freiem Zustande in der Flechte vorkommenden Säure mit den bisher bekannten Flechtensäuren bestimmt zu constatiren, sowie die chemische Formel

*) Landwirthsch. Versuchsstationen 1865, Heft 6.

**) Flora cryptogamica Germaniae I. Norimb. 1831, p. 450.

und einige der Spaltungskörper der neuen Säure zu bestimmen resp. nachzuweisen. Eine den Gegenstand erschöpfende Bearbeitung musste bei all den charakteristischen interessanten Reactionen der Säure hauptsächlich wegen Mangel an Material unterbleiben. Auch nach den Lagerstätten der Säure in der rohen Flechte wurde, gestützt auf die obenerwähnte Reaction, mikroskopisch gesucht. Ferner wurde ein Aschengehalt von 54—62 p.C. gefunden, der jedoch bis auf 10 p.C. auf Kosten zufälliger mechanischer Beimengungen und Einschlüsse zu setzen ist, wenn letztere auch in der Art des Wachsthums der Pflanze begründet, sich stets finden in Schwankungen bis zu 8 p.C. Eine qualitative Analyse der Flechte wurde ausgeführt und einzelne der gefundenen Körper quantitativ bestimmt. Und endlich wurde die *Parmelia scruposa* verbrannt, um zu untersuchen, in wie weit der Gehalt der Trockensubstanz dieser so überaus aschenreichen Flechte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff mit den Werthen übereinstimmt, welche frühere Beobachtungen theils im Besonderen für verwandte Individuen, theils im Mittel für die übrige Pflanzenwelt festgestellt haben.

Zur Darstellung der Säure, welche ich des Wohlklangs wegen auf den älteren Namen der Flechte zurückgehend *(Patellaria scruposa) Patellarsäure* nenne, wurden je 300 bis 600 Grm. der rohen Flechte, von welcher im Ganzen zwischen 6—7 Pfd. erhalten werden konnten, mit circa dem $1\frac{1}{2}$fachen Volumen Aether übergossen. Nach 24—48stündigem Stehen das ätherische Extract abfiltrirt und in flachen Krystallisirschalen über wenig Wasser der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Die Gesammtausbeute beträgt $2\frac{1}{2}$—3 p.C. der lufttrocknen Flechte. Durch längeres Digeriren erhöht sich die Ausbeute zwar etwas, jedoch hauptsächlich auf Kosten der Reinheit. Aus demselben Grunde ist eine zweimalige Extraction der *Parmelia scruposa* nicht rathsam, da das Extract arm an Patellarsäure und reich an Verunreinigungen, die Gesammtausbeute übrigens nur gering ist.

Je kürzer die Extractionszeit, desto reiner die erste Krystallisation, mithin um so leichter die Reinigung der Säure.

Nach dem vollständigen Verdunsten des Aethers ist die Wasserschicht je nach der Dauer der Extractionszeit mit einer mehr oder weniger dunkel schmutziggrün gefärbten Kruste bedeckt, deren untere, dem Wasser zugekehrte Seite eine fast rein weisse Farbe zeigt. Daraus geht hervor, dass die weisse Patellarsäure in Aether weniger löslich ist als das färbende Agens, das Thallochlor (Flechtenchlorophyll).

Wegen der geringen Mengen mit denen ich zu arbeiten gezwungen war und wegen der Leichtlöslichkeit der Patellarsäure in Aether, konnte ein Umkrystallisiren im gewöhnlichen Sinne des Wortes nicht vorgenommen werden. Eine Behandlung mit der zum Auflösen unzureichenden Menge von Aether, unzureichend für die Gesammtmasse des Extracts, scheiterte an denselben beiden Umständen, sowie ausserdem an dem nahezu gleichen Grade der Löslichkeit der Bestandtheile des rohen Extracts für Aether. Ich verband deshalb gewissermaassen beide Methoden und hatte hierbei, wie wir bald sehen werden, den Vortheil, meine Substanz abwechselnd mit Wasser und Aether behandeln zu können, ohne einerseits Zersetzungen, andererseits erhebliche Verluste durch den Aether (durch Auflösung) befürchten zu müssen.

Ein dünner Stahlstreif wurde zu einem Reifen zusammengebunden und mit feiner Gaze überspannt auf den Boden einer Krystallisirschale gelegt, den er fast vollständig umspannte. In dieser Schale, über einer etwa zollhohen Wasserschicht, blieb das ätherische Extract der freiwilligen Verdunstung überlassen. So wurde es möglich, durch drei an dem Stahlstreif befestigte Fäden, die ausserdem mit einem gleichgrossen Stück Filtrirpapier bedeckte Gazescheibe aus der Schale herauszuheben und mit ihr die ganze auf dem Wasser schwimmende Patellarsäure-Kruste.

Durch Abspritzen mit Aether liess sich jetzt aus der mit Wasser getränkten porösen Krystallaggregation die adhärirende Mutterlauge leicht und fast vollständig ohne beträchtliche Verluste entfernen. Durch 3—5maliges Wiederholen dieser Manipulation und 1—2maliges Waschen mit destillirtem Wasser wurde endlich die Säure frei von Thallochlor etc.

erhalten, frei von den in Aether unlöslichen, in Wasser auflösbaren Extractivstoffen, somit vollständig reiu.

So gereinigt stellt die Patellarsäure ein mikrokrystallinisches verfilztes Krystallaggregat dar von schneeweisser Farbe und schwachem Flechtengeruch. Sie schmeckt, namentlich beim Kauen, ziemlich intensiv bitter und reagirt in wässriger, wie alkoholischer oder ätherischer Lösung auf Lakmuspapier sauer.

Die oben beschriebene Methode ist nach meinen Erfahrungen für die Reindarstellung solcher Substanzen, bei welchen der Experimentator an den erwähnten Umständen zu leiden hat, entschieden zu empfehlen. Für die Reinigung der Patellarsäure im Besonderen dürfte sich schwerlich eine geeignetere Methode finden lassen. Durch Dialyse, durch Combination verschiedener Lösungsmittel, durch Terpentinöl, Campher und Aether etc. etc. wurden im besten Falle bräunlichgelb gefärbte Substanzen, gewöhnlich aber schmierige theerartige Producte (Knop's Lichulminsäure) erhalten.

Zwei Elementaranalysen ergaben:

1) Angew. Subst. 0,3292; Gef. CO_2 0,6487; Gef. HO 0,1597.
2) Angew. Subst. 0,2224; Gef. CO_2 0,4301; Gef. HO 0,1150.

			im Mittel
C	52,91 p.C.	52,74 p.C.	52,82 p.C.
H	5,70 „	5,42 „	5,56 „
O	41,39 „	41,56 „	41,48 „

Diese Zahlen führen zu dem relativen Verhältniss

8,8 : 5,5 : 5,2,

d. i.

$$C_{34}H_{20}O_{20}.$$

	Ber.	Gef.
C	53,1 p.C.	52,82 p.C.
H	5,2 „	5,56 „
O	41,66 „	41,48 „

Die hier aufgestellte Formel bedarf noch der Bestätigung durch die Resultate der Untersuchung einer Verbindung der Patellarsäure.

Wie wir später sehen werden, lässt das Ammoniaksalz diese einfachste Formel zweifellos als die richtige hervortreten.

Die Patellarsäure ist so gut wie unlöslich in Wasser, Essigsäure und Salzsäure, sowie in Glycerin, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich, namentlich beim Erwärmen, in Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aethyläther nnd Chloroform, unlöslich in Terpentinöl.

Aus ihren Lösungen scheidet sie sich beim Verdunsten des Mittels nur schwierig in einigermassen deutlichen Krystallen aus. Nur einmal wurden aus Aether blendend weisse biegsame Nadeln erhalten, die bei langsamer Verdunstung in das unter der Aetherschicht befindliche Wasser hineingewachsen waren. Aus Alkohol krystallisirt die Säure leichter, doch gewöhnlich mit einem Stich ins Bräunlichgelbe, dem Zeichen der beginnenden Zersetzung.

Durch Verdünnen der alkoholischen Lösung mit viel Wasser scheidet sich die Patellarsäure weissflockig aus, ebenso aus ihren löslichen Salzen durch Salzsäure.

An der Luft wird ihre wässerige wie alkoholische Lösung rasch gelb bis roth.

In wässerigem Ammoniak löst sich die Säure mit schön citronengelber bis olivengrüner Färbung auf, je nachdem weniger oder mehr Säure in Lösung gebracht wird. Das auf diese Weise dargestellte Ammoniaksalz ist indess äusserst unbeständig. Unter Abspaltung von Orcin und Bildung von Orceïn wird die Flüssigkeit sehr bald roth.

Aus der Lösung in concentrirter Kalilauge, welche sich an der Luft schnell röthet, scheiden sich auf Zusatz von Wasser und Salzsäure weisse Flocken der unzersetzten Säure aus (?) (β-Patellarsäure? s. unten).

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ebenfalls, wenn auch nicht leicht, unter Bräunung und Zersetzung gelöst.

Brom wirkt heftig ein unter Bildung theils fester, theils flüssiger Substitutionsproducte.

Kalte cencentrirte Salpetersäure färbt die Patellarsäure blutroth und löst sie nur schwierig. Beim Erwärmen findet heftige Einwirkung statt, doch erst durch längeres Kochen wird Oxalsäure in reichlichem Maasse erhalten. Die blutrothe Färbung verschwindet hierbei allmählich, einer rothgelben weichend.

Chlorkalklösung erzeugt eine dunkel blutrothe Färbung, welche bald in rost- bis gelbbraun übergeht.

Stark verdünntes Eisenchlorid färbt die trockene Säure hellblauviolett, concentrirtes dunkel purpurblau.

In einem Porcellantiegel wenig über 100° C. erhitzt, zeigt sich an den tiefer gelegenen also wärmeren Theilen schwache Bräunung, während an den oberen kleine Krystalle, die nur durch Sublimation entstanden sein können, sichtbar werden (Oxalsäure?).

Steigert man die Temperatur, unterwirft man die Patellarsäure der trockenen Destillation, so schmilzt sie unter Aufbrausen und schwacher Bräunung zu einer nach dem Erkalten glasartigen Masse, die etwas klebrig bleibt. Bei stärkerem Erhitzen destilliren flüssige Producte, welche häufig nicht erstarren, unter Verbreitung eines unangenehm erstickenden Geruchs (Orcin). In dem Sublimat wurden Orcin und Oxalsäure nachgewiesen.

Kocht man die Säure längere Zeit mit Wasser, so zerfällt sie theilweise in Orcin. Beim Erhitzen in Terpentinöl findet unter Gasentwickelung (Kohlensäure) vollständige Zersetzung statt. Dasselbe geschieht beim Kochen mit Glycerin; aus dem letzteren konnte durch Wasserzusatz keine Patellarsäure mehr ausgeschieden werden.

Durch längeres Kochen mit absolutem Alkohol konnte neben wenig Orcin keine Aetherbildung beobachtet werden, wenigstens verhielt sich die nach dieser Operation aus dem Alkohol auskrystallisirende Substanz, gegen alle für die reine Säure charakteristischen Agentien, mit dieser vollständig identisch. Der ganze äussere Habitus wies ebenfalls auf die unzersetzte Patellarsäure. Der Versuch, den Patellarsäure-Aether durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure darzustellen, blieb erfolglos.

Wegen Mangel an Material konnten Verbrennungen der so behandelten Substanz nicht ausgeführt werden.

Durch kaltes Barytwasser wird die trockene Säure, wie dies schon Knop beobachtet, dunkelblau und löst sich anscheinend, unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt, darin auf und zwar mit schön blauvioletter Farbe. Filtrirt man

den kohlensauren Baryt ab, so erhält man indess kein blaues oder violettes, wohl aber stets mehr oder weniger gelb gefärbte Filtrate.

Salzsäure oder Essigsäure scheidet aus ihnen in Form von weissen Flocken, eine, von der Patellarsäure verschiedene Substanz mit sauren Eigenschaften, ab. Vielleicht steht diese β-Patellarsäure zur Patellarsäure in ähnlichem Verhältniss wie die Evernin- zur Evernsäure.

Die β-Patellarsäure ist in Wasser leichter löslich; in Bezug auf die übrigen Lösungsmittel verhält sie sich der Patellarsäure sehr ähnlich. Ihre Salze scheinen beständiger zu sein. In Kalilauge und wässrigem Ammoniak löst sie sich zu farblosen Flüssigkeiten, von denen sich die kalische Lösung erst nach längerer Zeit röthet. Chlorkalk bewirkt eine hell blutrothe bis ziegelrothe Färbung, welche ziemlich beständig ist. Eisenchlorid giebt eine violette Färbung. In kalter concentrirter Salpetersäure bleibt sie farblos. Beim Erwärmen findet Einwirkung statt unter Bildung von Oxalsäure. Eine Extraction der rohen Flechte mit Kalk- *) oder Barytwasser, behufs Gewinnung von β-Patellarsäure ist wegen der Löslichkeit derselben in Wasser nicht rathsam. Verbrennungen zur Feststellung der chemischen Formel mussten leider unterbleiben.

Kocht man die Patellarsäure mit Barytwasser, so erfährt sie eine tiefer eingreifende Zersetzung. β-Patellarsäure lässt sich nicht mehr abscheiden; die Flüssigkeit wird an der Luft sehr schnell roth; sie enthält Orcin. Der kohlensaure Baryt, welcher sich abgeschieden, wurde abfiltrirt, ausgewaschen und mit Essigsäure behandelt, worin er sich bis auf einen geringen Rückstand (oxalsaurer Baryt) löste. Die Flüssigkeit sonderte nach einigen Tagen schwarze humose Flocken ab.

Bringt man ein Körnchen trockner Patellarsäure unter ein Deckgläschen und lässt nun Aetzbarytauflösung dazu treten, so sieht man, nach der Mitte fortschreitend, eine gelbe

---

*) Kalkwasser giebt dieselbe Reaction wie Aetzbaryt, nur schwächer.

Färbung, die sich bald der ganzen Substanz mittheilt. Nach kurzer Zeit verschwindet an den Rändern die gelbe Farbe, einem schön blauvioletten Farbenton Platz machend, der sich jedoch nur äusserst langsam nach der Mitte hin verbreitet. Hebt man das Deckgläschen ab, der Luft ungehindert den Zutritt gestattend, so zeigt in wenigen Minuten das ganze Körnchen die dunkel indigoblaue Farbe.

Lässt man zu einem einzelnen Krystall unter dem Mikroskop Barytwasser treten, so wird derselbe erst gelb, dann von den Rändern her violett und endlich wieder gelb. Eine Formveränderung konnte bei den Farbenübergängen nicht beobachtet werden.

Es geht daraus hervor, dass der zuerst von Knop, welcher die Gelbfärbung übersah, beobachtete blaue Körper*) ein intermediäres Product ist, welches der Bildung der β-Patellarsäure vorangeht. Das dem Eintreten der Blaufärbung vorausgehende Gelbwerden lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass sich gleichzeitig Spuren von Orcin bilden. Das farblose Barytsalz der Patellarsäure wird dadurch schwach gelblich, und nach der Beendigung der Umwandlung tritt bei dem ebenfalls farblosen β-patellarsauren Baryt die Gelbfärbung wieder hervor. Auf Zusatz von Säuren oder Alkalien verschwindet übrigens die Blaufärbung fast momentan.

Mit Salzen ungefärbter Metalloxyde in alkoholischer Lösung zusammengebracht, liefert die Patellarsäure ungefärbte Salze in Form weisser amorpher Niederschläge, die sich jedoch an der Luft sehr schnell zersetzen. Dieselben Niederschläge erhält man aus den betreffenden Metalloxydsalzen in wässriger Lösung, mit Hülfe der in Wasser löslichen Patellarsäuresalze. Mit Rücksicht auf die ungemein leichte Zersetzbarkeit der Salze konnte keins der nach diesen Richtungen dargestellten zum Zweck der Feststellung der chemischen Formel benutzt werden.

Das Kalk-, Baryt-, Zink-, Blei- und Silbersalz wurden als weisse amorphe Niederschläge erhalten. Das Kupfersalz erschien in lederbraunen Flocken.

*) Trocken erscheint er fast schwarz.

Die Alkalisalze sowie die Ammoniakverbindung sind in Wasser löslich, die übrigen Salze hierin unlöslich.

Zur Darstellung des Ammoniaksalzes, welches ich zur schliesslichen Feststellung der chemischen Formel benutzte, bediente ich mich einer Methode, welche zuerst von Knop und Schnedermann für die Cetrarsäure in Anwendung gebracht worden war. Sie leiteten über die trockne Cetrarsäure trocknes Ammoniakgas. Wegen der nur schwach sauren Eigenschaften meiner Substanz zog ich es vor, die trockne reine Säure längere Zeit in einer Atmosphäre von trocknem Ammoniakgas stehen zu lassen.

In einem Exsiccator wurde eine Mischung von frisch gebranntem Kalk und Salmiak mit Stücken festen Kalihydrats bedeckt und dann in einem Uhrgläschen die Patellarsäure längere Zeit der Einwirkung des sich entbindenden Ammoniaks überlassen. Nachdem über Schwefelsäure das überschüssige Ammoniak entfernt worden, wurde ein Mal sowohl aus der directen Gewichtszunahme, als auch aus dem gebildeten Ammonsalz, die Menge des aufgenommenen Ammoniaks bestimmt, ein zweites Mal wurde nur der letztere Weg eingeschlagen. Zum Zweck der Bestimmung des Ammoniaks wurden die löslichen Ammonsalze in Wasser durch Salzsäure zerlegt, die sich abscheidende Patellarsäure abfiltrirt und in den Filtraten das Chlorammonium durch Platinchlorid ausgefällt und als Platin gewogen.

1) 0,2754 Grm. Patellarsäure erfuhren eine Gewichtszunahme von 0,0127 Grm. Die Analyse lieferte 0,0912 Grm. Platin.
2) 0,2096 Grm. patellarsaures Ammoniak ergaben 0,1006 Grm. Platin.

Nehmen wir die Zusammensetzung des Ammoniaksalzes zu

$$C_{34}H_{19}(NH_4)O_{20}$$

an, so verlangen 0,2754 Grm. Patellarsäure bei der Bildung dieses Ammonsalzes 0,0122 Grm., während durch directe Gewichtszunahme 0,0127 Grm. Ammoniak gefunden wurden. Aus der gefundenen Platinmenge berechnet sich eine Ammoniakaufnahme von 0,0156 Grm. Die Differenz von fast

3 Mgrm. an durch directe Wägung gefundenem und aus dem gefundenen Platin berechnetem Ammoniak des patellarsauren Ammoniaks, erklärt sich leicht dadurch, dass die Poren des Ammonsalzes Ammoniak eingeschlossen enthielten *), welches durch die Salzsäure gebunden, mit bestimmt und zuviel gefunden wurde.

	NH_3		NH_3 p.C.	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$C_{34}H_{19}(NH_4)O_{20}$	0,0122	0,0127	4,43	4,61
	0,0122	0,0156		5,66

0,1006 Grm. Platin entsprechen 0,0172 Grm. Ammoniak. Bringt man diese Gewichtsmenge von den 0,2096 Grm. patellarsauren Ammoniaks in Abzug, so resultiren 0,1923 Grm. angewandte Patellarsäure. Diese Gewichtsmenge verlangte zur Bildung des Salzes, $C_{34}H_{19}(NH_4)O_{20}$, 0,00851 Grm. Ammoniak, d. i. gerade die Hälfte des hier gefundenen, folglich müssen wir annehmen, dass die Säure 2 At. vertretbaren Wasserstoff besitzt und dass wir es hier mit einem Salz zu thun haben, von der Formel:

	NH_3		NH_3 p.C.	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$C_{34}H_{18}(NH_4)_2O_{20}$	0,017	0,0172	8,85	8,94

Im ersten Augenblick ist der Umstand frappirend, dass, obgleich, wie ich angegeben, beide Ammonsalze auf dieselbe Weise dargestellt waren, das eine doppelt so viel Ammoniak enthält als das andere. Indess will ich hierzu bemerken, dass das Salz für die Bestimmung No. 2, Ende Juli bis Anfang August dargestellt wurde, also in den heissesten Tagen dieses Sommers, und dass der Exsiccator, in welchem es der Einwirkung des Ammoniaks unterworfen war, den Sonnenstrahlen täglich während 3—4 Stunden ausgesetzt blieb, indess die zweite Darstellung in den September fällt und von directen Sonnenstrahlen kaum je getroffen wurde. Auch blieb das letztere Salz kürzere Zeit der Einwirkung des Ammoniakgases überlassen.

Wenn wir also hiernach berechtigt sind, die Zusammensetzung der Patellarsäure zu $C_{34}H_{20}O_{20}$ anzunehmen, so kann

*) Dies Salz blieb nur kürzere Zeit in dem Schwefelsäure-Exsiccator.

man sich mit Rücksicht auf das so häufig beobachtete Auftreten von Orcin, Kohlensäure und Oxalsäure, die Zersetzung beim Kochen, bei der trocknen Destillation etc. vielleicht denken wie folgendes Schema zeigt:

$$C_{34}H_{20}O_{20} + 2O = 2\underbrace{(C_{14}H_8O_4)}_{\text{Orcin}} + C_4H_2O_8 + C_2O_4 + 2HO.$$

Sieht man von einer Zersetzung unter Aufnahme von Sauerstoff ab, dann würden die Elemente der Ameisensäure austreten. Obschon wir nicht erwarten können, bei einer selbst weniger complicirten Zersetzung die Ameisensäure als solche austreten zu sehen, so hätte doch das Auftreten eines Gliedes der Reihe der fetten Säuren insofern ein Analogon, als Rochleder und Held *), beim Schmelzen der Chrysophansäure mit Kalihydrat, das Auftreten von Valerian- und Capronsäure beobachtet haben wollen, und Pikroerythrin beim Kochen mit Kali Essigsäure liefert. Ferner dürfte die Annahme, dass die Zersetzung der Patellarsäure in der von mir angenommenen Weise gedacht werden kann, eine Stütze darin erhalten, dass dieselbe Silbersalze bei Gegenwart von Ammoniak verhältnissmässig leicht reducirt.

In aller Kürze will ich noch zweier Spaltungskörper der Patellarsäure gedenken. Gelegentlich der ersten erfolglosen Reinigungsversuche resultirten gelb gefärbte Waschwässer, die an der Luft schnell roth wurden.

Durch vollständiges Eindunsten derselben erhielt ich aus der jetzt blasig aufgetriebenen, dunkel rothbraun bis schwarz gefärbten Masse, durch Behandeln mit absolutem Alkohol einen leichten voluminösen, rein weissen Körper, welcher unlöslich zurückblieb. Mit wenig Wasser, worin er sich leicht löst, versetzt, filtrirt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet, stellt er eine weisse, deutlich strahlig krystallinische Masse dar, ohne Reaction auf Lakmuspapier. Die weitere Untersuchung ergab, dass der betreffende Körper das Kalksalz einer organischen Säure sei.

Da mir nur $1^1/_2$ Grm. der betreffenden Substanz zur Verfügung standen, so gelang es nicht, die Säure zu isoliren und

*) Ann. 48, 12 aus Limpricht, organ. Chemie, p. 670.

ihre Eigenschaften im freien Zustande zu studiren. Aus dem Kalksalz konnte durch doppelte Zersetzung keine unlösliche Verbindung erhalten werden, auch war es nicht möglich irgend eine charakteristische Reaction zu constatiren.

Zwei Verbrennungen gaben:

			im Mittel
C	38,22 p.C.	37,77 p.C.	37,99 p.C.
H	7,78 „	7,61 „	7,69 „
O	— „	— „	54,30 „

entsprechend 6,3 : 7,7 : 6,8.

Die Substanz, welche sich beim Erhitzen aufbläht, enthielt 10,52 resp. 9,92 kohlensäurefreie Asche.

Jeder weiteren Speculation über die wahre Natur des betreffenden Körpers muss ich mich zur Zeit enthalten.

Ferner erhielt ich durch Auskochen der mittelst Aether erschöpften Flechte, mit starkem Alkohol unter Zusatz von wasserfreiem kohlensauren Kali, eine braungrün gefärbte Flüssigkeit. Wasser und verdünnte Salzsäure schieden einen grünflockigen Körper ab, welcher filtrirt zu einer dunkel schwarzgrünen fettigen Masse zusammentrocknete. In kochendem Alkohol gelöst, durch Wasser und Salzsäure abermals ausgeschieden und durch wenig Aether aufgenommen, wurde nach dem Verdunsten des Aethers die anfangs dunkelgrüne, auf dem Wasser schwimmende Schicht unter dem Einfluss der Luft von Tag zu Tag heller und endlich fast rein weiss. Patellarsäure war nicht mehr nachweisbar. (Der unzersetzte Theil konnte seiner dunklen Farbe wegen gar nicht auf Patellarsäure geprüft werden.) Die nach dem Filtriren und Trocknen hell bräunlich gelbe Masse war selbst in kochendem absoluten Alkohol äusserst schwer löslich, und krystallisirte hieraus beim Erkalten in feinen weichen Schüppchen, beim freiwilligen Verdunsten in farblosen durchsichtigen Blättchen. Der Körper, vielleicht Lichenstearinsäure, konnte nicht weiter untersucht werden.

Die schöne und deutliche Reaction, welche die Patellarsäure mit Barytwasser giebt, war die Veranlassung zu einem Versuch, welcher bezweckte, die Säure womöglich in der rohen Flechte nachzuweisen, d. h. mikroskopisch ihre Lagerstätten in der letzteren aufzusuchen.

Die Querschnitte der Flechte zeigten unter dem Mikroskop, auf Zusatz von Barytwasser in der That die betreffende Farbenreaction und zwar zwischen der äussern Rinden- und der Gonidienschicht. Die Reaction begann mit dem oben erwähnten Gelb und ging darauf ziemlich schnell in einen schön blauvioletten Farbenton über, welcher nach einiger Zeit abermals einer Gelbfärbung Platz machte.

Es liess sich selbst bei der stärksten Vergrösserung nicht entscheiden, ob es eigene Zellen sind, in welchen die Flechtensäure liegt, oder ob die letztere nur gewissermaassen die Zwischenräume zwischen der Rinden- und Gonidienschicht auszufüllen bestimmt ist. Wenngleich stellenweis die Gonidienschicht aderförmig durchsetzt war, so konnte doch weder an der Grenze zwischen dieser und der Markschicht, noch auch innerhalb der weissen Markschicht die betreffende Farbenreaction bemerkt, also die Säure dort nicht nachgewiesen werden.

Soviel über die Patellarsäure.

Von Untersuchungen über die Flechten und deren Aschen weist die chemische Literatur, ausser einer Analyse der *Cetraria islandica* *) und der Eingangs erwähnten Arbeit, wenig auf. Einige Arbeiten von Thompson**), Braconnot***), Müller †), Knop ††), Uloth †††), bringen theils Angaben über Kalk- oder Thonerdegehalte, theils Mittheilungen über die Quantität der Gesammtaschengehalte. Die betreffenden Arbeiten constatiren, ausser den stets relativ hohen Kalkmengen (im Körper der Flechte grossentheils an Oxalsäure gebunden), das fast ausnahmslose Vorkommen der Thonerde in den Flechtenaschen, wonach diese für die Flechten ein Pflanzennahrungsmittel zu sein scheint. Sie weisen für Flechten die absolut höchsten Werthe an unorganischen Stoffen nach, namentlich für die Krustenflechten, von denen wir in

*) Pharm. Centralbl. 1845, No. 53.

**) Lond., Edinb. u. Dubl. phil. Mag. 1844, Juli, p. 39—44.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. **6**, 132 u. **28**, 319.

†) Pharm. Centralbl. 1844, No. 47.

††) Dies. Journ. **38**, 347.

†††) Flora 1861, p. 568.

Chlorangium Jussuffii (38 p.C.) *) und *Parmelia scruposa* (61 p.C.) das Maximum der Aschenprocente erreicht sehen.

Wenn wir in saftigen Wurzeln und Früchten, bei relativ geringem Aschengehalt ($1^1/_2$—2 p.C.), diesen auf Trockensubstanz berechnet bis auf 7 p.C. steigen sehen, wenn wir einerseits stark verholzte Organe arm finden an Asche ($^1/_{10}$ p.C.), so sehen wir bei Rinde und namentlich bei jungen Blättern die Aschengehalte bis auf 10 p.C. anwachsen. Wenn wir in den Gramineen auch noch höhere Procente finden, ja sie im Schachtelhalm bis auf 25 p.C. steigen sehen, so muss doch ein Aschengehalt von 61 p.C. frappiren.

Zwar wissen wir, dass bei geringem Wassergehalt die Flechten sich durch hohe Aschengehalte auszeichnen (5—12 p.C. gewöhnlich), trotzdem dürften mit wenigen Ausnahmen 20 p.C. selten überschritten werden.

Die Aschenanalysen haben uns ferner gelehrt, dass ausser diesen grossen Schwankungen im Aschengehalt der verschiedenen Species und Individuen des gesammten Pflanzenreichs, die einzelnen Species selbst (wie das für die Flechten oben schon angeführt), ja selbst die einzelnen Individuen Schwankungen unterliegen, bewirkt durch verschiedenes Alter, verschiedene Standorte etc., indess dürften diese für das Individuum 1 p.C. im Allgemeinen kaum übersteigen.

Die Flechten nehmen auch hier mehr oder weniger eine Ausnahmestellung ein, indem wir bei demselben Individuum und verschiedener Natur des Mediums, auf welchem die Flechte vegetirt (Fels oder Baum), Schwankungen von 2—3 p.C. nicht selten finden.

Imbricaria saxatilis **) . . .	Esche	7 p.C.
	Felsen	3,9 p.C.
Evernia prunastri ***) . . .	Birke	4,1—5 p.C.
	Sandstein	3,5 p.C.
Ramalina fraxinea †) . . .	Baum	5,1—5,2 p.C.
	Felsen	2,7 p.C.

*) Knop, die Eingangs citirte Arbeit.

**) Thompson, Lond. Edinb. et Dubl. phil. Mag. 1844, Juli, p. 39—44; im Ausz. Pharm. Centralbl. 1845, No. 8, p. 127.

***) Uloth, Flora 1861, p. 568.

†) Knop, Landwirthsch. Versuchsstationen 1865, Heft 6.

Andererseits treten auch Schwankungen auf ohne diese scharf ausgeprägten Unterschiede in der Natur des Mittels, auf dem die Pflanze gewachsen.

Cetraria islandica *) . . .	1—1,9 p.C.
Parmelia saxatilis **) . . .	3,9—6,9 p.C.
Parmelia scruposa	61 p.C. ***) 54,3—62,1 p.C. †).

Für zwei Aschenanalysen der *Parmelia scruposa* wurden die einzelnen Exemplare thunlichst von gleichen Dimensionen ausgesucht und möglichst sorgfältig gereinigt. In Bezug hierauf will ich bemerken, dass der Theil der Flechte, welcher auf dem Fels aufsitzt, welcher also theils unzersetzten Porphyr ††), theils Quarzlamellen des durch die Einwirkung der Flechtensäuren und ihrer Zersetzungsproducte einerseits, durch die Atmosphärilien und meteorischen Niederschläge andererseits zertrümmerten Quarzporphyrs, mechanisch eingeschlossen enthalten konnte, sorgfältig abgeschnitten und abgekratzt worden war. So vorbereitet zeigte die untere Seite der Flechte den fast rein grauweissen Thallus.

Wenn es nun auch nicht möglich ist, den lebenden Theil der Flechte von dem todten vollständig zu sondern, so ist dieser nicht mehr vegetative doch als zur Pflanze gehörig zu betrachten. Er besteht, wie Knop für *Chlorangium Jussuffii* nachgewiesen, im Wesentlichen aus oxalsaurem Kalk und den anorganischen Resten abgestorbener Generationen, auf deren Gebeinen gewissermaassen die heutige Generation wächst und gedeiht. Wie gesagt, eine Scheidung ist nicht möglich, der langsame Auslaugungsprocess mag den Resten der abgestorbenen Individuen einzelne chemals zur Constitution ihrer Körper gehörige anorganische Stoffe entführt haben, die lebende jüngste Generation thut es fortwährend, indem

*) Knop, dies. Journ. **39**, 363—367 u. **40**, 384—400; im Ausz. Pharm. Centralbl. 1847, No. 26.

**) Thompson, Lond., Edinb. et Dubl. phil. Mag. 1844, Juli, p. 39—44; im Ausz. Pharm. Centralbl. 1845, No. 8, p. 127.

***) Knop, Landwirthsch. Versuchsstationen 1865, Heft 6.

†) Verfasser.

††) Fundort der *Parmelia scruposa*, der sogenannte Muldenstein bei Bitterfeld, eine nackte Quarzporphyr-Erhebung.

sie wächst und gedeiht. Eine Aschenanalyse eines solchen Complexes lebender und todter Organismen kann kein klares Bild der wahren Zusammensetzung des Körpers der lebenden Pflanze an anorganischer Materie geben. Einzelne nicht zu unterschätzende Anhaltepunkte über das Wachsthum der betreffenden Species giebt sie doch, wie auch über deren Mitwirkung und Antheil an dem Zersetzungsprocess, dem seit Jahrtausenden das härteste Felsgestein unterliegt und endlich auch weichen muss.

Wie Knop angiebt, bei der *Gyrophora pustulata* gefunden zu haben, dass da, wo dieses Gewächs auf dem Stein aufsitzt, durch die Gyrophorsäure und deren Zersetzungsproducte dieser angefressen, ja zu kleinen halbkugelförmigen Kesseln vertieft erscheint, so habe ich bei der *Parmelia scruposa*, oder besser gesagt unter ihr, den harten, dichten Quarzporphyr angefressen gefunden, bröcklicher und zersetzter, als an den oft dicht benachbarten Stellen, auf welchen die Flechtenvegetation fehlte.

Von der auf die eben angeführte Weise gereinigten Flechte wurden, wie gesagt, zwei Aschenanalysen ausgeführt. 9,7385 resp. 8,2907 Grm. der lufttrocknen Flechte wurden in einer Porcellanschale bei gelinder Hitze verkohlt, mit Wasser ausgekocht und nach dem Filtriren und Glühen des Rückstandes, der letztere mit verdünnter Salzsäure, extrahirt. Beide Filtrate wurden hierauf vereinigt, mit Salzsäure zur Trockne verdunstet, die Kieselsäure abfiltrirt und dieser Filterrückstand mit dem anderen verbunden als „Sand und Unlösliches" gewogen. In dem Filtrat wurden die Basen bestimmt. Für die Bestimmung von Schwefelsäure und Schwefel einerseits und der Phosphorsäure andererseits wurden 4,245 *) resp. 4,0967 Grm. roher Flechte mit rauchender reiner Salpetersäure wiederholt eingedunstet und mit Salpeter und reiner Soda (circa 3 Grm. Salpeter auf 20 Grm. Soda) bei gelinder Hitze in einer Silberschale weiss gebrannt. Chlor und Schwefelsäure wurden durch Extraction mit 3procentiger Salpetersäure aus neuen Antheilen der Flechte gewonnen.

*) Hierin wurden nur Schwefel + Schwefelsäure bestimmt.

	p.C. Trockensubstanz	
Sand, Kieselsäure und Unlösliches	49,105	57,126
Gesammter Schwefelgehalt als SO_3	0,892	0,994
Chlor	Spur	Spur
Phosphorsäure		0,247
Eisenoxyd	1,789	0,671
Thonerde		1,354
Kalk	2,203	1,519
Magnesia	0,140	0,093
Kali	0,171	0,152
	54,300	62,146

Die Vergleichung beider Analysen lehrt auf den ersten Blick, dass die allerdings nicht unbedeutenden Schwankungen der einzelnen Stoffe, „Sand, Kieselsäure und Unlösliches" allein, eine Differenz von 8 p.C. repräsentiren, dass also diese (siehe p. 206) nicht auf Rechnung des Theils der Flechtenasche zu setzen ist, welcher zur Bildung des Skeletts der lebenden Pflanze wirklich erforderlich ist. Lediglich dem Antheil fällt sie zur Last, welcher aus mechanischen Einschlüssen besteht, die der Wind und andere äussere Einflüsse gewissermaassen zwischen die einzelnen lebenden Individuen gedrängt und welche nach deren Absterben von der nächsten Generation überwuchert, mit den Untergegangenen gleichzeitig begraben und conservirt, d. h. gehindert wurden, von Regen- und Schneewasser weggespült zu werden.

Hieraus erklärt sich die Unmöglichkeit der Herstellung von Untersuchungsobjecten, welche vollständig frei sind von mechanischen Beimengungen, ja auch von solchen, welche, quantitativ gleiche Mengen derselben enthaltend, constant zusammengesetzte Aschen zu liefern im Stande sind. Es documentirt dieser Umstand, dass die mechanischen Einschlüsse der einzelnen Complexe lebender und todter Individuen bei jeder Kruste zum Theil anderer Natur sein können, je nach der Windrichtung, dem dieselbe ausgesetzt war und je nach dem, was eben dieser Wind ihr aus der Ferne herbeigetragen.

Die Uebereinstimmung in den Kaligehalten, die weiter unten noch schärfer hervortritt, spricht andererseits für des-

sen Abwesenheit in dem todten, quantitativ mehr variablen Theil der Flechte, wie auch für seine Abwesenheit*) in dem quantitativ so erheblich schwankenden Theile der mechanischen Einschlüsse.

Berechnet man beide Analysen auf reine Flechte, d. h. bringt man 49,105 resp. 57,128 p.C. Sand etc. in Abzug, so kommt man alsdann für den Gesammtaschengehalt zu ziemlich scharf übereinstimmenden Resultaten. Allerdings fehlt *diesem* Gesammtaschengehalt diejenige Kieselsäure, welche, wie dies angenommen werden muss, zum Körper der Flechte gehört, indess wird trotz dieses Verlustes die Gesammtziffer 9,8 resp. 10,5 immer noch etwas zu hoch gegriffen sein, da einzelne Bestandtheile der Einschlüsse den lösenden Einflüssen der Salzsäure schwerlich entgehen dürften.

	p.C. der reinen sand- etc. freien trockenen Flechte	
Schwefelsäure**)	1,697	1,697
Phosphorsäure		0,532
Eisenoxyd	3,361	1,471
Thonerde		2,970
Kalk	4,138	3,335
Magnesia	0,253	0,205
Kali	0,321	0,334
	9,770	10,544

Wenngleich hierbei sich immer noch eine Differenz von 0,7 p.C. herausstellt, so sind selbst bei Aschenanalysen höher organisirter Pflanzen, bei welchen sich reine Versuchsobjecte herstellen lassen, derartige Differenzen nicht selten.

Berechnet man indess die Resultate der Analysen auf Aschenprocente, so treten die Schwankungen der verschiedenen Stoffe recht ins Auge, während die Kaligehalte ihre Uebereinstimmung behaupten.

*) Wenigstens für in Wasser und verdünnter Salzsäure löslicher Form.

**) Das Mittel beider Bestimmungen auf das Mittel der beiden reinen Flechten berechnet.

	p.C. der Asche	
Schwefelsäure	17,367	16,093
Phosphorsäure		5,049
Eisenoxyd	34,402	13,951
Thonerde		28,171
Kalk	42,353	31,627
Magnesia	2,590	1,943
Kali	3,288	3,166
	100,000	100,000

Ich habe oben (siehe p. 208) einer Schwefelsäurebestimmung durch Extraction erwähnt. Diese hatte den Zweck, den Gehalt der Flechte an schwefelsauren Salzen, zum Vergleich mit ihrem Gesammtschwefelgehalt, zu ermitteln. Dabei stellte sich denn heraus, dass die *Parmelia scruposa* keine schwefelsauren Salze enthält, wenigstens ergab eine Extraction von circa 10 Grm. Flechte mittelst 400 C.C. 3procentiger Salpetersäure auf Zusatz von essigsaurem Baryt keinen Niederschlag.

Der Schwefel in der Schwefelsäure der Asche (siehe die Aschenanalysen) muss also in einer andern Form, in einer andern Schwefelverbindung in der Flechte enthalten sein.

Dies kann aber nicht wohl eine andere als eine Proteïnverbindung sein. Den Proteïngehalt einer Pflanze messen wir in ihrem Stickstoffgehalt, weil die Stickstoffgehalte der Classe der Proteïnkörper ziemlich constant sind, während die Schwefelgehalte erheblich schwanken.

Aufmerksam geworden durch eben diesen Schwefelgehalt und eingedenk des Umstandes, dass im hohen Norden in schlechten Jahren die Flechten selbst den Menschen als Nahrungsmittel dienen, wurden zwei Stickstoffbestimmungen der *Parmelia scruposa* vorgenommen und daraus (Gef. im Mittel 1,130 p.C. der trocknen Flechte) ein Proteïngehalt von 7,5 p.C. berechnet. Wenn unsere besten Nahrungsmittel in ihren Proteïngehalten 7,5 auch weit hinter sich zurücklassen (Erbsen 22 p.C.*), Linsen 23,8, Winterweizen 13), so finden wir im Reis denselben Proteïngehalt, während Wintergerste und Buchweizen (9 p.C.) nur wenig darüber hinausgehen.

*) Diese Werthe nach **Emil Wolff**. (**Knop**, Kreislauf des Stoffs, Bd. 1, Tab. II, p. 718.)

Die *Parmelia scruposa* wurde ferner untersucht auf ihren Gehalt an Holzfaser und Lichenin, wonach man sich ihre Zusammensetzung, der ich der Vergleichung wegen die der *Cetraria islandica* *) zur Seite stelle, folgendermaassen denken kann.

	Parmelia scruposa p.C.	*Cetraria islandica* p.C.
Lichenin	3	70
Holzfaser	9,5	16
Flechtensäure, Fett, Thallochlor	3	3
Oxalsäure, Gummi, Zucker, Extract **) ***)	16	8
Proteïn	7,5	3,2
Asche	54—60	1—1,9

Was die Bestimmung des Lichenins anlangt, so wurden 7 Grm. Flechte mit concentrirter Salzsäure erschöpft und im Filtrat durch absoluten Alkohol das Lichenin ausgefällt und gewogen.

Für die Holzfaserbestimmung wurden 5,7 Grm. gepulverter *Parmelia scruposa* je halbstündig mit je 200 C.C. 3procentiger Schwefelsäure, Wasser, Wasser, 3procentiger Kalilauge und Alkohol ausgekocht, schliesslich mit Aether-Alkohol gewaschen, gewogen, geglüht und aus dem Glühverlust die Faser berechnet.

Der Wassergehalt der Flechte berechnet sich zu 5 bis 5,2 p.C. der lufttrocknen Substanz.

Es wurde endlich eine Elementaranalyse der *Parmelia scruposa* vorgenommen (Angew. Subst. 1,1418 − 0,6048 = 52,969 p.C. Asche; Gef. CO_2 = 0,8195; Gef. HO = 0,3195).

Der hohe Aschengehalt hatte nämlich den Gedanken in mir angeregt, wie sich wohl die elementaren Bestandtheile der organischen Gebilde der *Parmelia scruposa* in ihren rela-

*) Knop u. Schnedermann, dies. Journ. **40**, 385.

**) Das in Wasser lösliche.

***) Nicht bestimmt.

tiven Gesammtwerthen verhalten möchten und ob den Krustenflechten nicht eine Ausnahmestellung in der Regel, welche Knop für die Kryptogamen und Phanerogamen im Allgemeinen aufstellt, einzuräumen sei.

Knop sagt nämlich (Kreislauf Bd. 1, p. 327): „Denkt man sich mit Ausnahme der Pilze, deren Zusammensetzung noch wenig erforscht ist, die Körper sämmtlicher Phanerogamen und Kryptogamen in eine Masse verschmolzen, so würde diese inclusive der Aschen folgende Zusammensetzung haben:" (1. Reihe.)

		Parm. scrup. *)	*Parm. scrup.* **)
Kohlenstoff . . .	45,0	19,57	37,39
Wasserstoff . . .	6,5	3,11	5,94
Stickstoff	1,5	1,13	2,14
Sauerstoff	42,0	23,22	44,38
Asche	5,0	52,97	10,15
	100,0	100,00	100,00

Eine Vergleichung der für *Parmelia scruposa* gefundenen Werthe mit den von Knop angegebenen, zeigt für Kohlenstoff ein minus von 25,43 resp. 7,61 p.C., während Knop der Ansicht ist, dass von der obigen Durchschnittszusammensetzung der Kohlenstoff in „speciellen Fällen" in den verschiedenen einzelnen Organen nicht leicht um mehr als 3 p.C. abweichen würde (a. a. O. p. 328).

Wenn nun auch ein Uebergewicht von 47,97 resp. 5,15 über den Durchschnittsaschengehalt ein entsprechendes Sinken eines oder aller übrigen organischen Elementarstoffe nothwendig zur Folge haben muss, so konnte sich vielleicht eine Uebereinstimmung mit den obigen mittleren Werthen dadurch erreichen lassen, dass man diese sowohl als die für *Parmelia scruposa* gefundenen auf aschenfreie Substanz umrechnet.

---

*) Berechnet auf rohe Flechte.

**) Berechnet auf Flechte — 42,82 Sand, Unlösliches etc. Es wurde hier ein Aschengehalt von 10,15 p.C. angenommen, das ist der aus den beiden Aschenanalysen (p. 209) gefundene mittlere Werth exclus. Sand, Unlösliches etc.

	Aschenfreie berechnete Substanz		
	Knop's Durchschnittswerthe	*Parmelia scrup.*	*Chlorangium Juss.*
Kohlenstoff . . .	47,37	41,620	42,0
Wasserstoff . . .	6,84	6,611	6,2
Sauerstoff . . .	44,21	49,388	49,4
Stickstoff . . .	1,58	2,381	2,4
	100,00	100,00	100,00

Da auch hier Wasserstoff und Stickstoff die von Knop als gewöhnlich angegebene Grenze nicht überschreiten ($\pm$ 2 resp. — 0,5 bis + 3 p.C.), während der Kohlenstoff eine Differenz von 5,75 zeigt (gewöhnlich $\pm$ 3 p.C.), so dürfte der *Parmelia scruposa* im Besonderen eine Ausnahmestellung einzuräumen sein. Da auch die von Knop bei *Chlorangium Jussuffii* gefundenen Werthe für die Elementarzusammensetzung dieser Krustenflechte, bei grosser Uebereinstimmung mit den von mir für *Parmelia scruposa* gegebenen, eine Differenz von — 5,37 p.C. zeigen, so kann man wohl annehmen, dass, soweit wenigstens unsere Erfahrungen reichen, die Krustenflechten sich im Vergleich mit den übrigen Phanerogamen und Kryptogamen durch wesentlich niedrigere Kohlenstoffgehalte auszeichnen.

XXXV.

Zur Kenntniss der Citronensäure.

H. Kämmerer hat eine Anzahl citronensaurer Salze untersucht, die grossentheils schon früher dargestellt waren und theilt darüber folgendes mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 294).

Das *Natronsalz*, dessen Krystallform Heuser genau beschrieben, wird zuweilen in feinen seidenartigen Nadeln erhalten; diese besitzen aber dieselbe Zusammensetzung wie die grossen Krystalle, nämlich nach Heldt $2Na_3(\text{Ɵ}_6H_5\Theta_7) + 11H_2\Theta$ *).

*) In den nachstehenden Formeln haben wir uns an die alten Atomgewichte (O = 8, H = 1, Ca = 20 u. s. w.) angelehnt und die neuerdings auch vom Hrn. Vf. gewählten Ca = 40, C = 12 u. s. w. mittelst Durchstreichung des Symbols angedeutet. D. Red.

Das *Kalksalz* erscheint zwar schon nach der Fällung mikroskopisch krystallinisch, wird es aber noch viel deutlicher, wenn es mit viel Wasser auf dem Wasserbad lange erhitzt wird. Die langen durchsichtigen Nädelchen haben, wie das amorphe Salz, die Zusammensetzung $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$.

Das *Barytsalz* existirt in mehreren Sättigungsstufen. — Das gewöhnlich durch Wechselzersetzung amorph fallende Salz, $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$, geht durch Erwärmen mit Wasser in dünne Nadeln über, $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 5H_2O$. Wird dieses Salz lange Zeit mit viel Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, so verliert es noch mehr Krystallwasser und geht in mikroskopische klinorhombische Prismen über, die verhältnissmässig gross und gut gekennzeichnet auftreten, wenn man das Erhitzen bei 120° vornimmt. Die glasglänzenden Krystalle, $Ba_6(C_6H_5O_7)_4 + 7H_2O$, sind in Wasser völlig unlöslich, können bis 100° ohne Gewichtsverlust, bis 250° ohne chemische Zersetzung erhitzt werden und gehen zwischen 280 und 300° vollständig in aconitsaures Salz über. Weiterhin zersetzen sie sich wie sonst die Citronensäure unter bekanntem Geruch. Die charakteristische Krystallform und Unlöslichkeit des Salzes machte es sehr geeignet, aus neutralen citronensauren Salzen dasselbe auszufällen und auf diese Weise höchst geringe Mengen Citronensäure als Beimengung anderer Säuren zu entdecken.

Das diesem Salze analoge von Berzelius und Heldt, $Ba_5H_2(C_6H_5O_7) + 7H_2O$, konnte der Vf. auf keine Weise erhalten, wenn er Heldt's Vorschrift befolgte, dagegen leicht und in besonders grossen schönen Krystallen, wenn das dreibasige Salz mit Essigsäure gelöst und concentrirt wird, auch bildete es sich durch Vermischen von essigsaurem Baryt mit Citronensäure und Digeriren des Niederschlags auf dem Wasserbade. Dieses Salz geht schon bei 235° in aconitsauren Baryt über.

Das *Strontiansalz* fällt durch Wechselzersetzung kalter Lösungen nicht sogleich, sondern erst beim Umrühren als weisser amorpher Niederschlag. Kochende Lösungen vom Natroncitrat und Chlorstrontium vermischt geben sogleich



einen Niederschlag, der theilweis krystallinisch ist, theilweis aus Klümpchen besteht. Dieses im Wasserbad erhitzte Salz hat die Zusammensetzung nach Heldt $Sr_3(C_6H_5O_7) + 5H_2O$.

Citronensäure mit gewissen Mengen Strontianacetat und Wasser erwärmt, giebt einen anfangs amorphen, dann in klinorhombischen Tafeln auftretenden Niederschlag von $2(Sr_2C_6H_4O_7) + Sr_3(C_6H_5O_7)_2 + 11H_2O$ oder $Sr_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 11H_2O$, der in concentrirter Essigsäure zum Theil unlöslich bleibt, zum Theil sich löst und beim Verdunsten als $2(Sr_7H_2(C_6H_4O_7)_4) + 5H_2O$ amorph wieder ausscheidet.

Das *Kupfersalz* ist nur als vierbasisches bekannt. Ausser auf die bekannte Weise gewinnt man es beim Erwärmen von 1 Mol. des dreibasigen Natroncitrats mit 2 Mol. $CuSO_4$. Es fällt sogleich als grüner Niederschlag. Vermischt man heisse Lösungen von gleichen Molekülen der genannten Salze zusammen, so dass das Citrat in das Kupfersalz eingetragen wird, so entsteht gleich oder nach Reiben mit dem Glasstabe Fällung, wenn auch noch nicht die ganze Menge Citrat eingetragen ist, verfährt man aber umgekehrt, so entsteht erst der Niederschlag, wenn alles Kupfersalz zugesetzt worden. Die Umsetzung geschieht so: $2CuSO_4 + Na_3H(C_6H_4O_7) = Cu_2(C_6H_4O_7) + Na_2SO_4 + NaHSO_4$.

Das vierbasische Kupfersalz entsteht auch beim Erhitzen von essigsaurem Kupfer mit der dazu nöthigen Menge Citronensäure in zugeschmolzenen Röhren mit Wasser bei 100°. Beide Thatsachen sind nach dem Vf. die schlagendsten Beweise, dass das 4basische das normale Salz der Citronensäure sei. Dasselbe besteht aus $2(Cu_2 . C_6H_4O_7) + 5H_2O$, wird unter Wasserverlust bei 100° blau, bei 160° olivengrün und wasserfrei und zersetzt sich wenig darüber unter Verpuffung.

Das *Bleisalz* verhält sich, wie Berzelius angiebt. Der Vf. fügt noch hinzu: wenn der ausgewaschene Niederschlag im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser bis 120° erhitzt wird, zersetzt er sich in ein saures lösliches und ein basisches unlösliches Salz, letzteres schmilzt und erstarrt krystallinisch.

Wässerige Lösungen von Citronensäure und Bleizucker in dem Verhältniss von $C_6H_8O_7$ zu $1\frac{1}{2}Pb(C_2H_3O_2)_2$ kalt vermischt geben einen amorphen Niederschlag, der auf dem

Wasserbad mit der Flüssigkeit digerirt, krystallinisch wird. Schöne klinorhombische Prismen entstehen, wenn der unausgewaschene Niederschlag mit concentrirter Essigsäure im Wasserbade erhalten wird. Das Präparat besteht in beiden Fällen aus $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + 3H_2O$.

Das *Zinksalz* erhält man sowohl nach Heldt's Angabe, wie auch durch Vermischen des Natroncitrats mit Zinkvitriol in warmer Lösung. Es ist undeutlich krystallinisch und hat Heldt's Formel. — Beim Vermischen von Citronensäure mit essigsaurem Zink entsteht ein schleimiger Niederschlag, der nicht krystallinisch wird und sich nicht filtriren lässt.

Das *Cadmiumsalz*. Wenn in heisse Lösung von Cadmiumvitriol eine ebensolche von Natroncitrat gegossen wird, entsteht erst ein bleibender Niederschlag bei dem Verhältniss von $Na_3\bar{C}i : 1\frac{1}{2}CdSO_4$. Derselbe ist amorph, wird mit seiner Flüssigkeit auf dem Wasserbad weich und hierauf krystallinisch, löst sich nicht in Wasser und besteht aus $2Cd_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$. — Durch Wechselzersetzung von $Na_3\bar{C}i$ und $CdSO_4$ bereitet wird der Niederschlag nach einiger Zeit krystallinisch und besteht aus $Cd_3(C_6H_5O_7)_2 + 10H_2O$. Er schmilzt nicht mehr unter Wasser wie der amorphe.

Das *Magnesiasalz*. Wenn Citronensäure kochend mit kohlensaurer Magnesia gesättigt wird, giebt das Filtrat beim Verdunsten eine an den Gefässwänden haftende Salzmasse von der Zusammensetzung:

$$Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + Mg_2C_6H_4O_7 + 8H_2O.$$

Erhitzt man $2MgSO_4$ mit $Na3\bar{C}i$ in zugeschmolzenem Rohr auf 120°, so vertauscht die Flüssigkeit ihre neutrale Reaction mit einer sauren, aber die beiden neu entstandenen Salze lassen sich nicht von einander trennen; denn wenn man eindampft und mit Wasser auszieht, so reagirt letzteres wieder neutral und der Rückstand enthält ein neues dreibasiges Salz, $Mg_3(C_6H_5O_7) + 9H_2O$, welches in grossen 6seitigen Prismen mit Pyramide krystallisirt und auch durch Kochen weingeistiger Lösungen von Citronensäure und essigsaurer Magnesia dargestellt werden kann. Es löst sich dieses Salz völlig in heissem Wasser und giebt beim Verdampfen schiefe Prismen von anderem Wassergehalt: $2Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 11H_2O$.

Das *Manganoxydulsalz.* Wenn $2MnS\Theta_4$ mit $Na_3\bar{C}i$ in gewisser Concentration erhitzt werden, scheidet sich ein gelblicher krystallinischer Niederschlag des zweibasigen Salzes Heldt's aus. Es entsteht auch durch Erhitzen von essigsaurem Manganoxydul und Citronensäure in den angegebenen Aequivalent-Verhältnissen. Aber die Zusammensetzung unterscheidet sich von Heldt's Salz durch einen Mindergehalt von Wasser und ist $= 2MnH_2(\Theta_6H_4\Theta_7) + H_2\Theta$.

Das bisher unbekannte *dreibasige* Salz, $Mn_3H_2(\Theta_6H_4\Theta_7)_2 + 9H_2\Theta$, entsteht beim Erhitzen der Lösungen von Citronensäure und essigsaurem Mangan im Verhältniss:

$$1\bar{C}i : 1\tfrac{1}{2}Mn(\Theta_2H_3\Theta_2)_2.$$

Es bildet Pulver und Rinden von mikroskopischen Prismen und rosenrother Farbe, die höchst auffallende Eigenschaften besitzen. Längere Zeit auf 130° erhitzt, verliert das Salz nicht blos sein Krystallwasser, sondern auch mehr Wasser und geht in aconitsaures über. Erhitzt man es dann noch längere Zeit auf 150°, so verpufft es, während es sonst bis 210° unzersetzt erhitzt werden kann.

Eine Verbindung von drei- mit vierbasigem Salz,

$$Mn_3(\Theta_6H_5\Theta_7)_2 + Mn_2(\Theta_6H_4\Theta_7) + 15H_2\Theta,$$

entsteht sowohl wenn die Mutterlauge des vorigen Salzes, als auch wenn die mit kohlensaurem Mangan kalt gesättigte Citronensäure eingedampft wird. Im ersten Fall giebt die braune zähe Masse, in Wasser gelöst und mit Alkohol versetzt, eine zähe nach langer Zeit krystallisirende Masse, im zweiten Fall krystallisirt das Salz aus der syrupdicken braunen Lösung in mikroskopischen Tafeln. Wenn die zuerst erwähnte zähe Masse in viel Wasser gelöst und längere Zeit im Wasserbad erhitzt wird, so scheidet sich ein neues krystallinisches Salz aus, welches ebenfalls aus einer Verbindung des drei- und vierbasigen besteht:

$$Mn_3(\Theta_6H_5\Theta_7)_2 + 2Mn_2(\Theta_6H_4\Theta_7) + 18H_2\Theta.$$

Dieses zersetzt sich bei 150° sogleich vollständig.

Auf dem Wasserbad erwärmte Citronensäurelösung mit kohlensaurem Mangan gesättigt, liefert eine unlösliche mikroskopisch krystallinische Masse des Heldt'schen zweibasigen Salzes. Aber beim Sättigen in Kochhitze können das

dreibasige, so wie die Verbindungen dieses mit dem vierbasigen Salz entstehen, je nach den Verhältnissen. Ist die zuletzt erwähnte Verbindung (1 Mol. 3 + 2 Mol. 4bas. Salz) entstanden — wobei alles Mangan in Lösung ist — dann hat die Lösung eine tiefrothe Farbe und man kann aus ihr theils durch Krystallisation, theils durch Erwärmen mit Wasser (siehe oben) die betreffenden Salze abscheiden. Was in den letzten Mutterlaugen bleibt, scheint das reine vierbasige Salz zu sein.

Das *Silbersalz* zersetzt sich mit wenig Wasser in der Kochhitze leicht, namentlich wenn in concentrirtem Ammoniak das Salz gelöst war. Fast die ganze Citronensäure geht in Gestalt flüchtiger Producte verloren und es hinterbleibt nur wenig eines erstarrenden Ammoniaksalzes.

Der Vf. zieht aus seinen Untersuchungen folgende Schlüsse:

Die Citronensäure ist nicht eine dreibasige Säure, sondern es sind mehr als 3 At. H in ihr ersetzbar, zunächst ein 4tes, welches weniger leicht als die anderen 3 verdrängbar ist. Aber in den Bleisalzen von Berzelius und Heldt sind sogar 5 und 6 At. H ersetzt.

Alle Salze enthalten, wenn man keine Bruchtheile von Wassermolekülen ($H_2\Theta$) annehmen will, mindestens $2\mathrm{C}_6H_5\Theta_7$, einige derselben 3 und andere sogar 4 solcher Citronensäurereste. Man sehe die verschiedenen Barytsalze. Es scheint darin die Citronensäure in eigenthümlicher Condensation aufzutreten.

Ein principieller Unterschied in der Ersetzungsweise der verschiedenen H-Atome ist nicht nachweisbar und es scheint daher noch unentschieden, wie vielbasig die Säure zu nennen sei. Der Vf. wird versuchen, in den dreibasigen Salzen noch mehr H-Atome durch Alkoholradicale zu ersetzen.

XXXVI.

Einwirkung des Natriums auf Aetherarten.

Ueber diesen Gegenstand theilt A. Wanklyn Folgendes mit (Chem. News. 18, Nr. 458, p. 121 u. 143, 1868).

Wenn *Natrium* mit *Essigäther* bis 100° erwärmt wird, so entwickelt sich kein Gas, falls nicht der Aether durch Alkohol verunreinigt ist.

Geschieht dasselbe mit *essigsaurem Amyläther*, oder mit *valeriansaurem* oder *buttersaurem Aethyläther*, so ist das Ergebniss ein Gleiches, niemals tritt freier Wasserstoff auf. So wie die fetten Säuren in ihren Aetherarten, so scheinen sich auch die aromatischen zu verhalten, wenigstens gab benzoësaurer Aethyläther mit Natrium kein Gas.

Die Erklärungsweisen von Geuther, Frankland und Duppa sind deshalb nicht zutreffend, denn diese nehmen die Entwicklung von Wasserstoff au. Es ist dies um so auffallender, als schon vor langer Zeit Löwig und Weidmann den Verlauf der Einwirkung richtig beschrieben haben, und wird nur dadurch erklärlich, dass sie die etwa von ihnen beobachtete Entwicklung von Wasserstoff nicht in Beziehung zu dem angewandten Natrium quantitativ ermittelten und der möglichen Verunreinigung des Aethers durch Alkohol keine Rechnung trugen.

Von den bei genannter Einwirkung auf Essigäther entstehenden Producten ist eins isolirt und von Geuther wie von Frankland und Duppa übereinstimmend mit der Formel, $C_6H_9O_3Na$, belegt worden, ersterer nennt es äthylendimethylencarbonsaures Natron und stellte auch andere Verbindungen desselben mit schweren Metallen, Alkoholradicalen und Wasserstoff dar, letztere nannten es *ethylic-sodacetone-carbonate* und stellten die Aethylverbindung desselben dar.

Der Vf. hat über die rationelle Zusammensetzung dieser Verbindung eine gleiche Ansicht, wie über das Product von der Einwirkung des Natriums auf Baldrianäther, er betrachtet sie nämlich als Triacetyl-Natrium, $(C_2H_3O)_3Na$, und stellt für ihre Entstehung diese Gleichung auf:

$$\underbrace{3\left(\begin{matrix} C_2H_3\Theta \\ \Theta_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta\Big)}_{\text{Essigäther}} + Na_4 = \underbrace{3\left(\begin{matrix} Na \\ \Theta_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta\Big)}_{\text{Aethernatron}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} Na \\ (\Theta_2H_3\Theta)_3 \end{matrix}\right\}}_{\text{Triacetylnatrium}}.$$

Damit stimmen seine quantitativen Versuche überein, insofern nach Zersetzung des Products mit Wasser und Ermittelung derjenigen Mengen Natrium, die als Aetznatron und essigsaures Salz anwesend waren, die Differenz zwischen diesen und der ursprünglich angewandten Menge Natrium diejenige Menge ergab, die in dem Triacetylnatrium sich befand. In Aequivalenten verhielt sich das summarisch angewandte Natrium zu dem im Triacetyl-Natrium befindlichen = 4 : 1.

Ob in dem Triacetyl-Natrium das Natrium als dreiwerthig zu betrachten oder die Verbindung so zu schreiben

sei: $\left.\begin{matrix} \Theta_2H_3\Theta \\ \Theta_2H_3 \end{matrix}\right\} \Theta\Theta \left\{\begin{matrix} \Theta_2H_3 \\ Na \end{matrix}\right.$, scheint der Vf. als offene Frage hinzustellen.

Die schon von Löwig und Weidmann (dies. Journ. **20**, 414) angegebene Zersetzung des ameisensauren Aethyläthers durch Natrium hat der Vf. ebenfalls wiederholt und bestätigt ihren Verlauf vollkommen, trotz des neuerlichen Widerspruchs von Seiten E. Greiner's (Arch. d. Pharm. **130**, 61). Es entwickelt sich in der That nur Kohlenoxyd, und zwar auf 1 Aeq. Natrium mehr als 3 Mol. Kohlenoxyd. Es wurde ferner festgestellt, dass Aethernatron allein ebenfalls Kohlenoxyd aus dem Ameisenäther frei macht, ferner, dass ein Gemenge von Alkohol und Ameisenäther kein Wasserstoffgas entwickelt, wenn zu ihm Natrium gesetzt wird.

Demnach müssen zwei Phasen bei der Einwirkung des Natriums auf Ameisenäther unterschieden werden: die erste ist die Bildung des Aethernatrons, die zweite die Zersetzung des Ameisenäthers in Alkohol und Kohlenoxyd durch das Aethernatron. Und wenn diese Wechselwirkung analog der zwischen Natrium und Essigäther ist, so lassen sich folgende Gleichungen als wahrscheinlich aufstellen:

$$3\left(\begin{matrix}CH\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\Big\}\Theta\right) + Na_4 = \underbrace{\begin{matrix}Na\\ (\Theta H\Theta)_3\end{matrix}}_{\text{Triformyl-Natrium}} + 3\begin{matrix}Na\\ (\Theta_2H_5)\end{matrix}\Big\}\Theta.$$

Ameisenäther Triformyl-Natrium

Wahrscheinlich zersplittert das Natriumtriformyl in Kohlenoxyd und Methyloxyd-Natron: $(\Theta H\Theta)_3Na = 2\Theta\Theta + \Theta H_3Na\Theta$, und die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Ameisenäther mag diese sein:

$$\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\Big\}\Theta + H_4 = \underbrace{\Theta H_4\Theta}_{\text{Methyl-alkohol}} + \underbrace{\Theta_2H_6\Theta}_{\text{Aethyl-alkohol}}.$$

Jedenfalls verdankt wohl die grösste Menge des Kohlenoxyds ihre Entstehung der Zersetzung des Ameisenäthers durch das Aethernatron.

Der Vf. urgirt auf Grund der bisher aufgezählten Thatsachen seine schon vor langer Zeit vorgebrachten Ansichten über die Constitution der zusammengesetzten Aetherarten (dies. Journ. **94**, 259, 263) und erwähnt, dass er in einem von dem Verwaltungsrath der chemischen Gesellschaft unterdrückten Aufsatz (aus 1864) die Zerspaltung des Oxaläthers durch Natrium in kohlensauren Aether und Kohlenoxyd, die Ettling und nach ihm Dittmar bewerkstelligten, auf Grund der Gleichung vorausgesagt habe:

$$2\left(\begin{matrix}Na\\ \Theta_2H_5\Theta\end{matrix}\right) + \begin{matrix}\Theta_2\Theta_2\\ \Theta_2H_5\Theta\\ \Theta_2H_5\Theta\end{matrix} = \begin{matrix}\Theta\Theta\\ \Theta_2H_5\Theta\\ \Theta_2H_5\Theta\end{matrix} + 2\left(\begin{matrix}Na\\ \Theta_2H_5\Theta\end{matrix}\right) + \Theta\Theta.$$

Natrium und Oxalyl tauschen sich aus, das freie Oxalyl zerfällt in Carbonyl und Kohlenoxyd. Analog ist die Wechselwirkung zwischen Aethernatron und Ameisenäther:

$$\begin{matrix}Na\\ \Theta_2H_5\Theta\end{matrix} + \begin{matrix}\Theta\Theta H\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\Big\}\Theta = \begin{matrix}H\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\Big\}\Theta + \begin{matrix}Na\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\Big\}\Theta + \Theta\Theta.$$

Natrium und Formyl tauschen sich aus, das freie Formyl zersplittert in Wasserstoff und Kohlenoxyd.

XXXVII.

Ueber Nitroxyphenylschwefelsäure und Dichloroxyphenylschwefelsäure.

Diese beiden Substitutionsproducte sind jüngst von Kolbe und Gauhe durch directe Methoden aus der Oxyphenylschwefelsäure dargestellt worden (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 71).

Gleiche Gewichte trocknen oxyphenylschwefelsauren Kalis und Salpeters, innig verrieben, wurden mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Beginn von Gasentwicklung erhitzt und dann sich selbst überlassen. Die Menge der Schwefelsäure ($\ddot{H}\ddot{S}$) betrug so viel als der Salpeter und war mit der 5fachen Menge Wassers verdünnt.

Der gelbe Krystallbrei des nitroxyphenylschwefelsauren Kalis wird mit Wasser, dann Alkohol und Aether gewaschen und durch wiederholte Krystallisation gereinigt.

Man darf bei dieser Bereitung nur oxyphenylschwefelsaures Kali anwenden, welches durch Erhitzen von gleichen Gewichten englischer Schwefelsäure und krystallisirter Phenylsäure auf 100° und Absättigung mit Kali erhalten ist, denn die bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte Oxyphenylschwefelsäure giebt bei der Nitrirung ihres Kalisalzes eine dicke Flüssigkeit.

Das *Kalisalz*, $C_{12}H_3(HO_2)(NO_4) . S_2O_4 . O . KO$, bildet gelbe sternförmig gruppirte Nadeln, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich.

Nitrophenylschwefelsäure, $C_{12}H_3(HO_2)(NO_4)(S_2O_4) . HO$, erhält man durch Zersetzung des vorigen Salzes mit äquivalenter Menge verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit absolutem Alkohol. Sie krystallisirt im Exsiccator in kurzen farblosen zerfliesslichen Prismen. Sie giebt analog der Milchsäure zwei Reihen Salze, von denen die eine, $C_{12}H_3RO_2(NO_4)(S_2O_4)O . RO$, aus alkoholischer oder neutraler Lösung, die andere, $C_{12}H_3(HO_2)(NO_4)(S_2O_4)O . RO$, aus saurer krystallisirt.

Das *Kupfersalz*, $C_{12}H_3(HO_2)(NO_4)(S_2O_4)O . CuO$, hinter-

bleibt beim Verdampfen als gelbgrüne und röthlich krystallinische Masse.

Das *Bleisalz*, $C_{12}H_3(HO_2)(NO_4)(S_2O_4)O . PbO$, krystallisirt in kurzen dicken gelben Prismen.

Das *Barytsalz*, $C_{12}H_3(BaO_2)(NO_4)(S_2O_4)O . BaO$, giebt verdampft orangerothe undeutliche Krystalle, die bei 100° noch 4HO enthalten.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{12}H_3(NH_4O_2)(NO_4)(S_2O_4)O . NH_4O$. In Wasser leicht lösliche bräunlichgelbe Prismen.

Dichloroxyphenylschwefelsäure, $C_{12}H_2(HO_2)Cl_2(S_2O_4)O . HO$. Man übergiesst ein inniges Gemisch von 10 Th. oxyphenylschwefelsaurem Kali und 3 Th. chlorsaurem Kali mit 22 Th. roher Salzsäure, worauf nach kurzer Zeit Reaction eintritt und eine breiartige Krystallmasse sich absetzt.

Diese von der Mutterlange befreit, mit Alkohol und Aether gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt, stellt das

Kalisalz, $C_{12}H_3(HO_2)Cl_2(S_2O_4)O . KO$, in weissen glänzenden Schuppen dar, die in kaltem Wasser nicht leicht sich lösen. Aus diesem wird auf entsprechende Weise, wie oben bei der Nitrosäure angegeben wurde, die gechlorte Säure abgeschieden.

Die Dichloroxyphenylschwefelsäure krystallisirt im Vacuo in farblosen rhombischen Tafeln oder Säulen, die leicht zerfliessen, und giebt zwei Reihen von Salzen (siehe oben).

Das *Barytsalz*, $C_{12}H_2(BaO_2)Cl_2(S_2O_4)O . BaO + 4\dot{H}$, setzt sich in weissen Krystallkrusten ab.

XXXVIII.

Ueber Methintrisulfonsäure.

Diese Säure ist das Anfangsglied einer neuen Reihe von Säuren, welche, wie Kolbe schon vor einiger Zeit vermuthet hatte, den Tricarbonsäuren entsprechen würden. Dr. M. Theilkuhl gelangte zufällig zu derselben, indem er in der Absicht, Glykokoll künstlich darzustellen, methyloxydschwe-

felsauren Kalk mit grossem Ueberschuss rauchender Schwefelsäure behandelte (Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 134).

Nach langer Digestion im Wasserbade wurde die verkohlte Masse mit Wasser gekocht, um Methyloxydschwefelsäure völlig zu zerstören, hierauf mit kohlensaurem Blei neutralisirt, im Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und eingedampft. Es resultirte ein schön krystallisirtes Kalksalz von folgender Zusammensetzung, bei 120° getrocknet

		Ber.
C	3,59	3,62
H	1,05	0,91
S	29,51	29,00
Ca	17,90	18,13
O	47,95	48,34

entsprechend der Zusammensetzung $(C_2H)\begin{bmatrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_6Ca_3 + 2\dot{H}$.

Das Salz verlor bis 120° C. erhitzt 21,8 p.C. Wasser, war aber damit noch nicht wasserfrei, sondern gab bis 180° C. noch 4,2 p.C. ab, was $2\dot{H}$ entspricht. In Summa also enthält das Salz $12\dot{H}$.

Die Analyse des völlig entwässerten Kalksalzes gab darauf folgende mit der Berechnung gut stimmende Zahlen:

	Ber.	Gef.
C	3,85	3,83
H	0,54	0,32
S	30,63	30,67
Ca	19,00	19,17
O	—	46,01

Demnach hat die Säure die Zusammensetzung

$$(C_2H)\begin{bmatrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_6H_3.$$

Die einzelnen Phasen für die Entstehung derselben sind noch nicht genügend klar. Wahrscheinlich entsteht aus Methyloxydschwefelsäure zuerst Oxymethylsulfonsäure, daraus Oxymethylendisulfonsäure und aus dieser durch Einwirkung schwefliger Säure die neue Trisulfonsäure

$$C_2\begin{Bmatrix} H \\ HO_2 \end{Bmatrix}\begin{matrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{matrix}\Big] O_4H_2 + S_2O_4 = C_2H\begin{bmatrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_6H_3.$$

Dabei bildet sich das bivalente Oxymethylen in das trivalente Radical (C_2H) um, welches der Vf. *Methin* nennt. Die etwa existirenden höheren Homologen würden dann die Namen Aethin, Propin, Butin etc. bekommen.

Methintrisulfonsaurer Kalk ist leicht in Wasser, weniger in verdünntem Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol löslich. Entwässert ist das Salz sehr beständig und wird durch Salpetersäure und Kalibichromat nicht oxydirt.

Das *Barytsalz,* durch Wechselzersetzung aus dem vorigen dargestellt, scheidet sich in feinen glänzenden Blättchen aus, die bei 100° C. 6 At., bei 200° noch 3 At. Wasser verlieren, also aus $(C_2H)\begin{bmatrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_6Ba_3 + 9\dot{H}$ bestehen. Es löst sich in kochendem Wasser und verdünnter siedender Salzsäure und krystallisirt daraus in Nadeln oder Blättern von obiger Zusammensetzung.

Das *Kalisalz* krystallisirt in kleinen glänzenden harten Prismen $(C_2H)\begin{bmatrix} S_2O_4 \\ S_2O_4 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_6K_3 + 2\dot{H}$, die bei 100° ihr Wasser verlieren.

Das *Bleisalz* ist ein schwerlöslicher krystallinischer Niederschlag, der 5 At. Bleioxyd enthält. Aus ihm wurde die

Methintrisulfonsäure mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Die zuletzt im Wasserbade über Schwefelsäure erkaltende concentrirte Lösung setzt lange schöne Nadeln ab, leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. An der Luft zerfliesslich. Sie ist eine sehr starke Säure, deren Salze sehr beständig sind, das Baryt- und Bleisalz schwer löslich und aus salzsaurer salpetersaurer Lösung sich ausscheidend.

Bei dem Versuch, durch Erhitzen des Acetonitrils mit rauchender Schwefelsäure die Methintrisulfonsäure zu bereiten, erhielt der Vf. nur Methylendisulfonsäure.

Der Vf. erwartet, dass so wie Essigschwefelsäure durch

lange Digestion mit rauchender Schwefelsäure in Disulfometholsäure übergeht, wahrscheinlich auch aus der Bernsteinschwefelsäure, $3\dot{H}.(C_4H_3)\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_3$, die noch vorhandenen 2 At. C_2O_2 durch S_2O_4 substituirbar sein werden.

XXXIX.
Ueber die Constitution der Beryllerde.

Von

Georg Klatzo *).

Das mir zur Verfügung stehende Material war der Beryll von Limoges. Zur Gewinnung der Beryllerde wählte ich die von Joy **) angegebene Methode.

Höchst fein gepulverter und geschlämmter Beryll wurde mit dem Dreifachen seines Gewichts kohlensauren Kalis in einem hessischen Tiegel innig gemengt so lange im Sefström'schen Ofen erhitzt, bis die Masse vollkommen geschmolzen, darauf ausgegossen, erkaltet, mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt und zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure und Unlöslichmachung der Kieselsäure schwach erhitzt, in siedendem, mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Wasser gelöst und die unlösliche Kieselsäure auf einem Filter gesammelt; das so erhaltene Filtrat wurde soweit in einer Porcellanschale abgedampft, bis sich eine Salzkruste zu bilden begann, 24 Stunden hindurch zum Auskrystallisiren hingestellt, alsdann die gebildeten, fast die ganze Menge der Thonerde enthaltenden Alaunkrystalle von der Mutterlauge entfernt, diese nochmals in Wasser gelöst, abgedampft, abermals zum Auskrystallisiren gestellt, die nunmehr resultirende Mutterlauge vereint mit der ersteren in

---

*) Im Auszuge aus der zur Erlangung der Würde eines Magisters der Pharmacie an der Universität Dorpat verfassten Dissertation unter gleichem Titel. Dorpat 1868.

**) Dies. Journ. 92, 229.

eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammon gegossen und unter häufigem Umschütteln 10 Tage hindurch stehen gelassen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Digestion nicht länger als höchstens 10 Tage dauere, da ich bei der nochmaligen Wiederholung dieser Arbeit und längerem Digeriren einen bedeutend geringeren Gehalt an kohlensaurer Beryllerde bekam. Beim näheren Eingehen auf diesen Gegenstand stellte es sich heraus, dass eine concentrirte Lösung von Beryllerde in kohlensaurem Ammon beim längeren Stehen successive dieselbe als basisch-kohlensaure Beryllerde wieder ausscheidet.

Das nach der Digestion mit kohlensaurem Ammon unlöslich Zurückgebliebene wurde auf einem Filter gesammelt, nochmals mit kohlensaurem Ammon und dann mit Kalilauge digerirt. Das in Kalilauge Unlösliche war das Eisenoxyd.

Die Beryllerde wurde als basisch-kohlensaure aus der mit dem vierfachen Volumen Wásser verdünnten Auflösung derselben in kohlensaurem Ammon durch Kochen ausgeschieden, auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Angegebene Methode verfolgend, ergaben 500 Grm. in Arbeit genommenen Beryllpulvers 131,68 Grm. basisch-kohlensaures Beryllerdehydrat, die ungefähr nach Schaffgotsch's Analyse*) 62,55 Grm. Beryllerde = 12,51 p.C. entsprechen.

Zur genaueren quantitativen Bestimmung des vorliegenden Materials wurde die von Berzelius zur Aufschliessung und Trennung vorgeschlagene Methode gewählt**), da solche beim Arbeiten in kleinerem Maassstabe bei weitem schneller zum Ziele führt. Die Aufschliessung geschah gleichfalls durch kohlensaures Kali. Die geschmolzene oder doch stark zusammengesinterte Masse wurde zugleich mit dem Tiegel in einer Platinschale mit Wasser befeuchtet, dann Chlorwasserstoffsäure in geringem Ueberschusse zugesetzt, wodurch die Beryllerde, die Thonerde und das Kali in Chloride verwandelt und aufgelöst wurden. Die Lösung wurde darauf

*) Pogg. Ann. **50**, 183.

) Schweigg. Journ. **15, 296.

zur Trockne abgedampft, um die Kieselsäure vollständig unlöslich zu machen, der trockne Rückstand mit Salzsäure angefeuchtet, mit Wasser übergossen und erwärmt, wobei die Kieselsäure ungelöst blieb, die Chloride vom Beryllium, Aluminium, Eisen und Kalium in Auflösung kamen. Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung fällte ich mittelst Ammoniak die Thonerde, die Beryllerde und das Eisenoxyd gemeinschaftlich, wusch den Niederschlag sorgfältig mit heissem Wasser aus, löste ihn in wenig Salzsäure, setzte diese Lösung zu einer concentrirten Auflösung von Chlorammonium, fällte durch hinzugesetztes Ammoniak, kochte so lange unter stetem Ersatze des verdampfenden Wassers, bis durch salpetersaures Quecksilberoxydul kein entweichendes Ammoniakgas mehr nachgewiesen werden konnte, filtrirte möglichst schnell und wusch den erhaltenen Rückstand mit heissem Wasser aus. Aus dem Filtrate bestimmte ich die Menge der gelösten Beryllerde nach dem Verdünnen mit vielem Wasser durch Schwefel-Ammonium. Der eisenhaltige Rückstand wurde mit concentrirter Kalilauge behandelt, worin sich die Thonerde löste, das Eisenoxyd aber als ungelöst zurückblieb. Die thonerdehaltige Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und aus derselben mit Ammoniak die Thonerde gefällt. 2,7360 Grm. Beryll ergaben:

		in 100 Th.
Kieselsäure	1,8599 Grm.	67,98 Th.
Thonerde	0,4793 „	17,52 „
Beryllerde	0,3746 „	13,69 „
Eisenoxyd	0,0063 „	0,23 „

3,1242 Grm. Beryll ergaben:

		in 100 Th.
Kieselsäure	2,1115 Grm.	67,59 Th.
Thonerde	0,5508 „	17,63 „
Beryllerde	0,4296 „	13,75 „
Eisenoxyd	0,0097 „	0,31 „

also im Mittel:

Kieselsäure . . .	67,78 p.C.
Thonerde . . .	17,57 „
Beryllerde . . .	13,72 „
Eisenoxyd . . .	0,27 „
Verlust	0,66 „

Zur Verfolgung des mir vorgestreckten Zieles concentrirte ich meine Aufmerksamkeit zuerst auf die Haloidverbindungen des Berylliums. Ich stellte mir folgende dar: Chlorberyllium, Fluorberyllium, Fluorberyllium-Fluorkalium, und Fluorberyllium-Fluornatrium.

Das *Chlorberyllium* wurde nach der von H. Rose *) angegebenen und nachher von Awdejew **) gleichfalls eingehaltenen Methode in glänzenden, weissen Nadeln sublimirt erhalten, die zum Theil dicht verwebt, zum Theil zu einer Masse zusammengeschmolzen waren. Es ist sehr leicht sublimirbar und zerfliesst bei Berührung mit der atmosphärischen Luft momentan, löst sich im Wasser unter Zischen und starker Erhitzung ohne Zersetzung auf und zeigt im Spectroskop von 32,5 bis 33 einen rothen, von 52 bis 52,5 einen intensiv grünen Streifen, wenn die Natriumlinie auf 40 und die charakteristische rothe Lithiumlinie auf 22—23 Scalenstrich fällt.

Wegen der schwierigen Reindarstellung des Chlorberylliums und dem Umstande, dass bereits Awdejew***) Analysen desselben ausgeführt, erschien die Wiederholung derselben minder wichtig.

Das *Fluorberyllium*, durch Lösen von frischgefälltem Beryllerdehydrat in überschüssiger, wässeriger Fluorwasserstoffsäure erhalten, ist im Wasser sehr leicht löslich, kann durch Abdampfen nicht zur Krystallisation, sondern nur zu einer farblosen, gummiähnlichen Masse gebracht werden, welche unter 100° C. erhitzt, klar bleibt, bei 100° C. jedoch Wasser verliert, milchweiss wird, sich wie Alaun aufbläht und in diesem Zustande wieder in Wasser vollkommen löslich ist.

Das *Fluorberyllium-Fluorkalium*, das wohl in Lösung, nicht aber, wie Awdejew es angibt, im krystallisirten Zustande nach dem Abdampfen einer Lösung von 1 Aeq. Beryllerde und 1 Aeq. kohlensaurem Kali in überschüssiger wässeriger Fluorwasserstoffsäure rein erhalten werden konnte, stellt eine

*) Pogg. Ann. 13, 577.
**) Pogg. Ann. 56, 101.
***) Pogg. Ann. 56, 101.

klare Lösung dar, die in einer, nicht 65° C. übersteigenden Temperatur abgedampft, eine weisse, krystallinische Masse hinterlässt, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, aus zwei verschiedenen Krystallformen besteht. Ich vermuthete, dass die überschüssige Fluorwasserstoffsäure hindernd der Bildung des Doppelsalzes entgegentrete, erhitzte aus diesem Grunde zur Vertreibung des Ueberschusses der Fluorwasserstoffsäure den krystallinischen Rückstand bis auf 100° C., wobei er zuerst unter Wasserverlust in eine pulverförmige Masse zerfiel, die sich in Wasser vollständig löste. Solche Lösung, in einer nicht 35° C. übersteigenden Temperatur langsam über Schwefelsäure verdunstet, schied nach einiger Zeit quadratische Krystalle, die von denselben getrennte Mutterlauge, zur weiteren Verdunstung hingestellt, überwiegend grössere gerade rhombische Prismen aus, die durch Verkürzung der Hauptaxe meist tafelförmig: $\infty P . {}_0P . \infty\breve{P}\infty$, seltener säulenförmig erschienen, deren stumpfer Winkel ∞P unter dem Mikroskop gemessen = 122° 20′ betrug. Die ersteren quadratischen Krystalle besassen eine bei weitem grössere Beständigkeit, als die letzteren rhombischen, welche bei der Berührung mit Wasser sich sofort zersetzten, was wahrscheinlich auf die Bildung eines basischen Salzes schliessen liess.

Zur Feststellung, ob das vorliegende Salz ein wirkliches Doppelsalz, oder nur ein mechanisches Gemenge sei, wiederholte ich zwei Male die Darstellung und das Sammeln der durch fractionirte Krystallisation erhaltenen Krystalle. Dieselben, der Analyse unterworfen, ergaben in keinem Falle eine constante Zusammensetzung*), die zuerst ausgeschiedenen waren Kali —, die zuletzt ausgeschiedenen Beryllerde — reicher. Auf Grund dieser erhaltenen Resultate glaube ich wohl annehmen zu dürfen, dass das von Awdejew in krystallinischen Schuppen erhaltene Salz gleichfalls nur ein mechanisches Gemenge gewesen.

Zur Zurückgewinnung der Beryllerde aus diesen misslungenen Versuchen wurde die von Gibbs**) empfohlene

*) a) 1,9733 Grm. ergaben 0,2350 Beryllerde
b) 1,5682 „ „ 0,9256 „

**) Dies. Journ. 94, 121.

Methode eingehalten, wobei aber höchst ungenügende Resultate, namentlich ein wesentlicher Verlust an Beryllerde erhalten wurden. Beim Hinzufügen von Ammoniak scheidet sich neben dem Beryllerdehydrat auch gleichzeitig eine basische Fluor-Verbindung aus, die, wenn auch schwer löslich, so doch beim Auswaschen mit heissem Wasser in Lösung geht. Um diesen Verlust quantitativ zu bestimmen, nahm ich 2,3721 Grm. Doppelsalz (überwiegend rhombische Krystalle), löste solche in Wasser und fällte die Beryllerde direct mit Ammoniak, sammelte den Niederschlag auf einem Filter, wusch ihn mit heissem Wasser sorgfältig aus, verdampfte das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne, entfernte durch hinzugesetzte Schwefelsäure die Fluorwasserstoffsäure, löste in Wasser, neutralisirte mit Ammoniak und fällte die darin fraglich gelöste Beryllerde durch Schwefelammonium. Ich erhielt bei erster Fällung mit Ammoniak 0,3219 Grm. Beryllerde, bei der zweiten 0,0028 Grm., welche einem Verlust von 0,87 p.C. entsprachen. Sonach erscheint die von Gibbs angegebene Methode nur in dem Falle als zulässig, wenn man das erhaltene Fluorkalium-Fluorberyllium vorher mit Schwefelsäure zersetzt und alsdann die Beryllerde fällt.

Das *Fluorberyllium-Fluornatrium* konnte gleichfalls nur in Lösung, nicht aber in krystallisirtem Zustande erhalten werden, da dieselbe gleich dem Vorhergehenden beim Abdampfen zwei Salze von verschiedener Krystallform hinterliess:

a) 1,9521 Grm. ergaben 2,5742 schwefelsaures Natron und 0,2284 Beryllerde.

b) 2,3672 Grm. ergaben 0,9074 Beryllerde und 0,8121 schwefelsaures Natron.

Da sich nur gleichartig zusammengesetzte Körper in jedem Verhältnisse ohne Aenderung der Krystallform vertreten können, so versuchte ich die fragliche atomistische Zusammensetzung der Beryllerde BeO oder Be_2O_3 durch Zusammenkrystallisirenlassen gleicher Aequivalente dieser und einer andern Base der Formel RO oder R_2O_3 aus neutraler oder saurer Lösung, oder in gewöhnlicher, höherer oder niederer Temperatur, festzustellen. Ich wählte zu diesem Zwecke

demnächst die schwefelsauren Verbindungen der Sesquioxyde, des Aluminiums, Chroms, Eisens und Mangans.

Aus der *neutralen* Lösung dieser angegebenen Gemische krystallisirten nach einiger Zeit kleine büschelförmig gruppirte gypsähnliche monoklinische Prismen, deren stumpfer Winkel unter dem Mikroskop gemessen, 150° 16′ betrug. Alsdann schieden sich, je nach der Löslichkeit, entweder gut ausgebildete Quadratoktaëder, oder die angewandten Salze in der ihnen eigenen Krystallform aus.

Erstere monoklinische Krystalle, aus der Flüssigkeit entfernt, mit Wasser abgespült, zwischen Fliesspapier getrocknet und analysirt, stellten sich als reine *basische* schwefelsaure Beryllerde heraus; die in Quadratoktaëdern sich ausscheidenden Krystalle, gleichfalls sorgfältig von der Mutterlauge getrennt, zwischen Fliesspapier getrocknet und analysirt, ergaben die Zusammensetzung der *neutralen* schwefelsauren Beryllerde mit 4 At. Krystallwasser.

Aus der mit *Schwefelsäure* stark versetzten Lösung derselben Mischungen schieden sich bei 18—25° C. und langsamem Verdunsten über Schwefelsäure anfangs wiederum die erwähnten kleinen büschelförmigen gypsähnlichen monoklinischen Krystalle der *basisch* schwefelsauren Beryllerde, alsdann grosse monoklinische Prismen von anderem Habitus und Winkelverhältnisse aus.

Ebenangeführte Krystalle mussten sofort einer Analyse unterworfen werden, da sie kurze Zeit nach der Entfernung aus der Mutterlauge trübe zu werden begannen und in ein undurchsichtiges Aggregat zerfielen. Sie wurden mit Wasser abgespült, zwischen Fliesspapier getrocknet und sogleich zur Analyse verwendet, woher der Krystallwassergehalt durch mechanisch adhärirendes Wasser etwas vergrössert worden ist.

I. 2,2320 Grm. verloren, bis 100° C. erhitzt, 0,7142 Grm. Wasser und, bis 150° C. erhitzt, 1,0343 Grm. Wasser und gaben:

$BaSO_4$	2,1520 Grm. *)
BeO	0,2339 „

*) Zu Grunde gelegte Atomgewichte: O = 16, Be = 9,2, Ba = 137, Fe = 56, K = 39,1, C = 12, Mg = 24, Mn = 55, Na = 23, Ni = 58,8, P = 31, S = 32, H = 1, Zn = 65, Cu = 63,4.

II. 1,8210 Grm. gaben:

$BaSO_4$	1,7556 Grm.
BeO	0,1910 „

III. 2,5631 Grm. gaben:

$BaSO_4$	2,4872 Grm.
BeO	0,2673 „

Demnach in 100 Th.:

		I.	II.	III.	Mittel
	SO_3	33,10	33,10	33,32	33,17
	BeO	10,48	10,49	10,33	10,47
Bei 150° C. zurückgehaltenes	H_2O	10,08			
Von 100—150° C. entweichendes	H_2O	14,34	56,41	56,25	56,36
Bis 100° C.	H_2O	32,00			

Die Formel $BeSO_4,H_2O,6aq.$ erfordert:

SO_3	80	34,60
BeO	25,2	10,90
H_2O	18	7,78
6aq.	108	46,72
	231,2	100,00

Der bei der Analyse eingeschlagene Weg war folgender: Aus der wässerigen Lösung des Salzes, zu welcher einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure gesetzt, wurde durch Chlorbaryum die Schwefelsäure niedergeschlagen, der Ueberschuss des zugesetzten Chlorbaryums durch Schwefelsäure entfernt und die Beryllerde durch Ammoniak gefällt.

Da die drei Analysen des vorliegenden Salzes sehr genaue Uebereinstimmung unter einander boten, sah ich mich veranlasst, aus diesem, vereint mit dem Salze, das aus *neutraler* Lösung in Quadratoktaëdern anschiesst, die Atomgewichtsbestimmung der Beryllerde anzustellen. Zur Darstellung dieses Salzes wurde reine kohlensaure Beryllerde in einem Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure gelöst, der Ueberschuss mit Alkohol entfernt, wobei sich das Salz ausschied, solches auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol abgewaschen, in Wasser gelöst und durch zweimaliges Umkrystallisiren rein erhalten. Es stellte gut ausgebildete Quadratoktaëder vor, die zwischen Fliesspapier getrocknet, nach der wie oben angegebenen Methode analysirt wurden.

I. 2,5240 Grm. verloren, bis 100° C. erhitzt, 0,5863 Grm. Wasser, bis 150° C. erhitzt, 0,8115 Grm. und gaben:

$BaSO_4$	3,3115 Grm.
BeO	0,3585 „

II. 1,9731 Grm. gaben:

$BaSO_4$	2,5842 Grm.
BeO	0,280 „

Demnach in 100 Th.:

		I.		II.	Im Mittel
	SO_3	45,08		44,96	45,02
	BeO	14,20		14,19	14,20
Bei 150° C. zurückgehaltenes	H_2O	8,70	Verlust an Wasser		
Von 100 — 150° C. verlorenes	H_2O	8,92		40,85	40,78
Bis 100° C. verlorenes	H_2O	23,23			

Das der Formel $BeSO_4,4H_2O$ entspricht, welche berechnet erfordert:

SO_3	80	45,15
BeO	25,2	14,22
$4H_2O$	72	40,63

Nach den fünf oben erwähnten Analysen sind in Summa in ihnen enthalten:

BeO	$BaSO_4$
0,2339 Grm.	2,1520 Grm.
0,1910 „	1,7556 „
0,2673 „	2,4872 „
0,3585 „	3,3115 „
0,2800 „	2,5842 „
1,3307 Grm.	12,2905 Grm.

woraus der procentische Sauerstoffgehalt der Beryllerde, = 63,425 p.C., mithin für die Beryllerde: BeO, das Atomgewicht 25,227 und für Be 9,227 sich herausstellt.

Erst nach dieser Atomgewichtsbestimmung wurde der einmal ergriffene Gang der Arbeit wieder aufgenommen, indem der Versuch des Zusammenkrystallisirens der schwefelsauren Beryllerde, diese als Monoxyd betrachtet, mit atomistisch gleich zusammengesetzten Körpern wiederholt wurde.

Hierzu wurde als erster Versuch die von Awdejew angeblich in Krystallkrusten erhaltene schwefelsaure Kali-Beryllerde näher in Betracht gezogen; die von ihm genau angegebene Quantität in Lösung gebrachter Salze ergab unter den günstigsten Umständen zum Auskrystallisiren hingestellt, nie das von ihm bezeichnete Doppelsalz, sondern nur ein

mechanisches Gemenge von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurer Beryllerde, welches unter dem Mikroskop betrachtet, die Krystallform der einzelnen Salze und bei der Analyse nie eine constante Zusammensetzung zeigte. Erst am Schlusse dieser Arbeit, nach Erhaltung sämmtlicher nachfolgender Resultate, wurde, nachdem Rücksicht auf die Temperatur genommen, beim langsamen Verdunsten einer Lösung bei — 2 bis — 3° C. dieses Doppelsalz in Wetzsteinform erhalten.

I. 1,2420 Grm. verloren:

bis 100° C. erhitzt, 0,1632 Grm. Wasser

„ 150° C. „ 0,1985 „ „

und ergaben:

$BaSO_4$	1,7235 Grm.
BeO	0,0930 „
K_2SO_4	0,6483 „

II. 2,1520 Grm. ergaben:

$BaSO_4$	3,0086 Grm.
BeO	0,1626 „
K_2SO_4	1,1190 „

Demnach in 100 Th.:

		I.	II.	Im Mittel
	SO_3	47,89	47,99	47,94
	K_2O	28,23	28,25	28,24
	BeO	7,41	7,60	7,50
Bei 150° C. zurückgehaltenes	H_2O	0,49		
Von 100—150° C. verlorenes	H_2O	2,84	16,16	16,31
Bis 100° C. entwichenes	H_2O	13,14		

das der Formel $BeSO_4,K_2SO_4 + 3H_2O$ entspricht, welche berechnet erfordert

$2SO_3$	160	47,99
K_2O	94,2	28,26
BeO	25,2	7,55
$3H_2O$	54	16,20

Beim Zusammenkrystallisirenlassen der schwefelsauren Beryllerde mit den Salzen der Magnesiagruppe wurden aus *saurer* schwefelsaurer Lösung je nach der Löslichkeit der schwefelsauren Beryllerde oder des angewandten Salzes Krystalle erhalten, in denen beide in wechselnden Verhältnissen auftraten. Je nach dem Vorwalten des einen oder des andern nahm es die Krystallform des überwiegenden Bestandtheils an.

Es wurden folgende Verbindungen erhalten:

1) Die *schwefelsaure Eisenoxydul-Beryllerde,* welche durch Lösen von 1 Aeq. schwefelsaurem Eisenoxydul und 1 Aeq. schwefelsaurer Beryllerde in *schwefelsäurehaltigem* Wasser erhalten wurde, schied beim langsamen Verdampfen über Schwefelsäure zuerst hellblau gefärbte eisenoxydulreiche monoklinische, hernach fast farblose gleichfalls monoklinische beryllerdereiche Krystalle aus, welche zwischen Fliesspapier getrocknet, folgender Art analysirt wurden: Die wässerige Lösung wurde mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, durch Chlorbaryum die Schwefelsäure ausgefällt, der Ueberschuss desselben mit Schwefelsäure entfernt, das Eisenoxydul durch hinzugefügte Salpetersäure oxydirt, die Beryllerde und das Eisenoxyd vereint mit Ammoniak gefällt, gesammelt und erstere durch Kochen mit Chlorammonium nach der von Berzelius angegebenen Methode getrennt und ausgefällt.

I. 1,8511 Grm. verloren, bis 100° C. erhitzt, 0,5368 Grm. Wasser, bis 150° erhitzt, 0,7682 Grm. und gaben:

$BaSO_4$	1,7175	Grm.
Fe_2O_3	0,2477	„
BeO	0,1061	„

II. 2,7420 Grm. gaben:

$BaSO_4$	2,6538	Grm.
Fe_2O_3	0,2277	„
BeO	0,2093	„

Demnach in 100 Th.:

	I.	II.	Sauerstoffverhältniss I.	Sauerstoffverhältniss II.
SO_3	31,86	33,23	19,11	19,94
FeO	12,05	7,47	2,68	1,66
BeO	5,73	7,63	3,64	4,85
H_2O	50,36	51.67	44,76	45,93

	MO	:	SO_3	:	H_2O
I.	1	:	1	:	7
II.	1	:	1	:	7.

2) Die *schwefelsaure Manganoxydul-Beryllerde,* welche durch Lösen von 1 Aeq. schwefelsaurem Manganoxydul und 1 Aeq. schwefelsaurer Beryllerde in *reinem* Wasser erhalten wurde. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle waren hell-

rosa gefärbt, sehr unbeständig, isomorph dem triklinischen Mangansalz mit 5 At. $H_2O = MnSO_4 + 5H_2O$. Hingegen die zuletzt ausgeschiedenen fast farblos, sehr beständig und hatten die Form der schwefelsauren Beryllerde. Die wässerige Lösung der Salze wurde mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, durch Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt, der Ueberschuss desselben durch vorsichtig hinzugesetzte Schwefelsäure entfernt, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt, darauf mit essigsaurem Natron versetzt und in die heisse Lösung so lange Chlorgas geleitet, bis sich alles Mangan als Manganhyperoxyd ausgeschieden, dieses auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und alsdann mit kohlensaurem Natron als kohlensaures Manganoxydul gefällt. Aus der von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirten Lösung wurde, nachdem durch Erhitzen das absorbirte Chlorgas ausgetrieben, die Beryllerde durch Schwefelammonium gefällt.

So analysirt ergaben:

I. 1,8341 Grm. zuerst ausgeschiedene gut krystallisirte *triklinische* Krystalle:

$BaSO_4$	1,8613 Grm.
$MnCO_3$	0,6880 „
BeO	0,0501 „

II. 1,9732 Grm. bei 30 – 35° C. ausgeschiedene *quadratische* Krystalle:

$BaSO_4$	2,4502 Grm.
$MnCO_3$*)	0,2688 „
BeO	0,2061 „

Demnach in 100 Th.:

			Sauerstoffverhältniss	
	I.	II.	I.	II.
SO_3	34,34	42,66	20,90	25,47
MnO	23,17	8,41	5,22	1,89
BeO	2,73	10,44	1,73	6,63
H_2O	39,26	38,49	34,91	34,21

*) Obgleich das vorliegende kohlensaure Manganoxydul fast vollständig farblos war, wurde dennoch zur grösseren Genauigkeit dasselbe durch Glühen in Manganoxyduloxyd übergeführt. 0,2688 Grm. $MnCO_3$ ergaben 0,1793 Mn_3O_4.

	MO	:	SO_3	:	H_2O
I.	1	:	3	:	5
II.	1	:	3	:	4.

3) Die *schwefelsaure Zinkoxyd-Beryllerde*, welche wie die vorhergehenden Verbindungen erhalten wurde. Sie stellte gut ausgebildete Krystalle vor, die dem schwefelsauren Eisenoxydul in Gruppirung und Form isomorph waren, jedoch keine grosse Beständigkeit besassen. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes wurde wie in den vorhergehenden der Schwefelsäuregehalt bestimmt, die Trennung des Zinkoxyds von der Beryllerde durch einen Ueberschuss von Ammoniak bewerkstelligt. Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass aus einer sehr verdünnten Lösung durch Fällen der Beryllerde mit Ammoniak gleichzeitig auch etwas Zinkoxyd mitgerissen wird, das erst durch Digestion mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit in Lösung geht.

I. 1,3421 Grm. zuerst ausgeschiedene Krystalle gaben:

$BaSO_4$	1,1912 Grm.
BeO	0,0580 „
ZnO	0,2300 „

II. 2,8320 Grm. zuletzt anschiessende Krystalle ergaben:

$BaSO_4$	2,5862 Grm.
BeO	0,0159 „
ZnO	0,3883 „

Demnach in 100 Th.:

	I.	II.	Sauerstoffverhältniss I.	Sauerstoffverhältniss II.
SO_3	30,48	31,38	18,26	18,83
BeO	4,33	5,62	2,75	3,57
ZnO	17,14	13,62	3,38	2,69
H_2O	48,05	49,38	42,72	43,92

	MO	:	SO_3	:	H_2O
I.	1	:	3	:	7
II.	1	:	3	:	7.

Die *schwefelsaure Nickeloxydul-Beryllerde*, analog den vorhergehenden erhalten, stellte gleichfalls sehr gut ausgebildete Krystalle dar, welche nach ihrem Wassergehalt bald die eine, bald die andere Krystallform des schwefelsauren Nickeloxyduls repräsentirten. Der Gang der Analyse glich

dem der vorhergehenden Verbindung: Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum, Trennung des Nickeloxyduls von der Beryllerde durch Ammoniaküberschuss des Filtrats, Glühen, Lösen und Fällen mit Natron. Fällen, Sammeln und Glühen des Nickeloxyduls.

I. 2,9361 Grm. *rhombische* Krystalle, die jedoch bald in ein undurchsichtiges Aggregat zerfielen, gaben:

$BaSO_4$	2,6055 Grm.
BeO	0,0436 „
NiO	0,6953 „

II. 2,4151 Grm. bei einer Temperatur von 50—60 C. ausgeschiedene *monoklinische* Krystalle, die gleichfalls beim Stehen an der Luft in ein undurchsichtiges Aggregat zerfielen, gaben:

$BaSO_4$	2,1990 Grm.
BeO	0,0338 „
NiO	0,6043 „

III. 1,4230 Grm. gutausgebildete *quadratische* Krystalle, aus neutraler Lösung herauskrystallisirt, gaben:

$BaSO_4$	1,6592 Grm.
BeO	0,1254 „
NiO	0,1605 „

Demnach in 100 Th.:

	I.	II.	III.	Sauerstoffverhältniss I.	II.	III.
SO_3	30,46	31,28	40,03	18,28	18,77	24,02
BeO	1,47	1,40	8,81	0,93	0,93	5,79
NiO	23,68	25,02	11,21	5,07	5,35	2,39
H_2O	44,39	42,30	39,95	39,46	37,60	35,51

	MO	:	SO_3	:	H_2O
I.	1	:	3	:	7
II.	1	:	3	:	6
III.	1	:	3	:	4.

5) Die *schwefelsaure Kupferoxyd-Beryllerde*, die analog den vorhergehenden Salzen erhalten wurde und gut ausgebildete Krystalle darstellte. Der Gang der Analyse glich dem der schwefelsauren Nickeloxydul-Verbindung.

I. 3,1540 Grm. triklinische gut ausgebildete Krystalle gaben:

$BaSO_4$	3,0173 Grm.
BeO	0,0348 „
CuO	0,9137 „

II. 2,1221 Grm. gleichfalls gut ausgebildete Krystalle, isomorph der schwefelsauren Beryllerde, mit 4aq. gaben:

$BaSO_4$	2,6291 Grm.
BeO	0,2273 „
CuO	0,1790 „

Demnach in 100 Th.:

	I.	II.	Sauerstoffverhältniss I.	Sauerstoffverhältniss II.
SO_3	32,85	42,54	19,71	25,25
BeO	1,07	10,71	0,68	6,80
CuO	28,97	8,44	5,84	1,70
H_2O	37,11	38,31	32,96	34,05

	MO	:	SO_3	:	H_2O
I.	1	:	3	:	5
II.	1	:	3	:	4.

6) Die *schwefelsaure Magnesia-Beryllerde*, die wiederum ganz analog den vorhergehenden Verbindungen dargestellt wurde und dieselbe Analogie in Betreff des Wassergehalts und der Krystallform zeigte.

Bei der Analyse wurde die Schwefelsäurebestimmung vermittelst Chlorbaryum, die Trennung der Beryllerde von der Magnesia durch Hinzufügen einer ammoniakhaltigen schwefelsauren Ammonlösung bewerkstelligt, die gefällte Beryllerde als solche gewogen und die Magnesia durch Hinzufügen eines Ueberschusses von phosphorsaurem Ammon gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen.

I. 2,375 Grm. Zuerst anschiessend, der schwefelsauren Magnesia isomorphe Krystalle, gaben:

$BaSO_4$	2,2767 Grm.
BeO	0,0509 „
$Mg_2P_2O_7$	0,8677 „

II. 1,932 Grm. zuletzt herauskrystallisirend, der schwefelsauren Beryllerde mit 4aq. isomorphe, rhombische Prismen gaben:

$BaSO_4$	2,5822 Grm.
BeO	0,2284 „
$Mg_2P_2O_7$	0,2221 „

Demnach in 100 Th.:

	I.	II.	Sauerstoffverhältniss I.	Sauerstoffverhältniss II.
SO_3	32,92	45,89	19,75	27,53
BeO	2,14	11,82	1,36	7,50
MgO	13,16	4,14	5,26	1,66
H_2O	51,78	38,15	46,03	33,91

	MO	:	SO_3	:	H_2O
I.	1	:	3	:	7
II.	1	:	3	:	4.

Wegen dieser gefundenen vollkommenen Uebereinstimmung der schwefelsauren Beryllerde mit den Basen der Magnesiagruppe wurden zur sichereren Feststellung dieser Analogie noch die kohlensauren Verbindungen gewählt, von denen neben den bereits von Debray dargestellten noch folgende erhalten wurden:

1) Die *neutrale kohlensaure Beryllerde,* welche durch 36stündiges Kohlensäure-Einleiten in Wasser suspendirte basisch-kohlensaure Beryllerde erhalten wurde.

Die erhaltene stark süssschmeckende Flüssigkeit wurde möglichst schnell in einer Kohlensäure-Atmosphäre filtrirt und in dieser über Schwefelsäure allmählich verdunstet. Nach 3 Wochen hatte sich die ganze Flüssigkeit mit einer durchsichtigen Krystallhaut überzogen und in der Flüssigkeit selbst fanden sich in erheblicher Menge ausgeschieden in Verwitterung begriffene Krystalle vor, deren Form aber wegen momentaner Zersetzung beim Hinzutreten atmosphärischer Luft nicht genau bestimmt werden konnte.

Die Krystallhaut, sowie die in der Flüssigkeit suspendirten Krystalle wurden möglichst schnell zwischen Fliesspapier getrocknet und zur Analyse verwandt.

0,5730 Grm. verloren:

	Wasser	Kohlensäure
bis 100° C. erhitzt	0,1956 Grm.	0,0082 Grm.
„ 150° „	0,2856 „	0,0255 „
„ 200° „	. . . .	0,1137 „
bis zum Weissglühen über der Deville'schen Lampe erhitzt	. . . .	0,1740 „

hiermit als Rest für BeO 0,1096 gefunden.

In 100 Th. demnach:

Wasser . . .	49,84
CO_2	30,37
BeO	19,79

der Formel $BeCO_3 + 4H_2O$ entsprechend, welche berechnet erfordert:

$4H_2O$	72	50,99
CO_2	44	31,16
BeO	25,2	17,85

Um die Löslichkeit des Salzes festzustellen, wurden 25 C.C. der Lösung in einer Platinschale verdampft und nachher geglüht. Sie hinterliessen 0,0160 BeO = 0,0897 $BeCO_3 + 4H_2O$.

2) Die *kohlensaure Natron-Beryllerde*, welche durch einfache Digestion der frisch gefällten kohlensauren Beryllerde mit einer concentrirten kohlensauren Natronlösung und nachheriges Verdunsten über Schwefelsäure dargestellt wurde.

I. 1,374 Grm. gut ausgebildete Krystalle, in grossen *rhombischen* Tafeln, verloren:

bis 100° C. erhitzt 0,4930 H_2O *)
„ 200° „ „ 0,8561 „ und 0,0268 CO_2.

Es blieb somit als Rest 0,4910 Grm.; diese geglüht verloren nichts mehr an Gewicht, und ergaben, mit Wasser ausgelaugt:

BeO	0,0145 Grm.
Na_2SO_4	0,6295 „

II. 2,3241 Grm. gleichfalls gut ausgebildete *rhombische* Krystalle, die durch achttägige Digestion und nachheriges Verdampfen über Schwefelsäure erhalten wurden, verloren

bis 100° C. erhitzt 0,8320 Grm. H_2O
„ 225° „ „ 1,4603 „ „ und 0,0506 CO_2.

auf der Deville'schen Lampe geglüht 0,0013 Grm. CO_2 und ergaben:

BeO	0,0293 Grm.
Na_2SO_4	1,0766 „

*) Direct wie bei Kohlenwasserstoffverbindungen im Chlorcalciumrohre und im Liebig'schen Kaliapparat gewogen.

Demnach in 100 Th.:

	I.	II.	Sauerstoffverhältniss I.	Sauerstoffverhältniss II.
H_2O	62,35	62,83	55,42	55,84
CO_2 (bis 200° entw.)	1,95	2,18	12,05	11,41
CO_2 (Rest)	14,62	13,51		
BeO	1,08	1,26	0,68	0,80
NaO	20,00	20,22	5,16	5,22

$$MO : CO_2 : H_2O$$
$$\text{I.}\quad 1 : 2 : 10$$
$$\text{II.}\quad 1 : 2 : 10.$$

Diese Resultate führen zu dem Schlusse, dass die Beryllerde als Monoxyd zu betrachten und der Magnesiagruppe anzureihen ist.

Die Gründe für diese Ansicht lassen sich in folgende drei Sätze als Resumé zusammenfassen.

1) Die Beryllerde substituirt die Basen der Magnesiareihe ohne Aenderung der Krystallform und des Krystallwassergehalts.

2) Die schwefelsauren Beryllerdesalze halten bis 150°C. erhitzt noch 1 At. Wasser zurück, das analog dem Halhydratwasser der Magnesiareihe durch schwefelsaures Kali ersetzt werden kann.

3) Die Beryllerde, analog der Magnesia und dem Zinkoxyde, krystallisirt aus kohlensaurer Lösung als neutrales Salz, das mit kohlensauren Alkalien gut krystallisirende Doppelsalze bildet.

XL.

Künstliche Bildung der Pyroxene und Peridote.

Zu den schon bekannten Methoden, auf künstlichem Wege Pyroxen und Peridot darzustellen, hat G. Lechartier eine neue hinzugefügt (Compt. rend. t. 67, p. 41), welche erlaubt, auf leichte Weise alle Arten von Pyroxen und Peridot zu erzeugen. Vf. hat folgende Varietäten, welche in ihrer Krystallform, spec. Gew. und Zusammensetzung mit den natürlichen vollkommen identisch sind, dargestellt.

	Formel	Spec. Gew.
Wollastonit	$(CaO)SiO_2$	2,85—2,89
Pyroxen mit Kalk und Magnesia als Basen	$(CaO,MgO)SiO_2$	3,4
Pyroxen mit Kalk, Magnesia und Eisenoxydul als Basen . . .	$(CaO,MgO,FeO)SiO_2$	3,28—3,4
Pyroxen mit Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul als Basen	$(CaO,MgO,FeO,MnO)SiO_2$	3,35
Peridot	$(MgO)_2SiO_2$	3,19
Peridot mit Magnesia und Eisenoxydul als Basen	$(MgO,FeO)_2SiO_2$	3,22

Um dieselben darzustellen, bereitet man aus natürlicher oder künstlicher Kieselsäure und den Oxyden, mit denen man sie verbinden will, ein inniges Gemisch, und bringt dasselbe mit Stücken von vollkommen trocknem Chlorcalcium in einen Tiegel von Kohle. Der Kohlentiegel wird mit einem Deckel versehen in einen Thontiegel gestellt, der Zwischenraum mit Kohlenpulver ausgefüllt, und der ebenfalls sehr sorgfältig verschlossene und verkittete Thontiegel einer lebhaften Rothgluth von einer oder zwei Stunden ausgesetzt, und zwar erhitzt man, den Peridot zu erhalten, stärker und länger, als beim Pyroxen. Ebenso kann man für die nur Eisen enthaltenden Silicate die Temperatur niedriger wählen, als für die mit Kalk und Magnesia als Basen.

Nach Beendigung des Processes findet man mitten im Chlorcalcium einen Haufen von Krystallen, welche durch Behandeln mit Wasser von demselben getrennt werden.

Bei der Darstellung der Eisen oder Mangan enthaltenden Silicate kann man statt des Kohlentiegels einen Thontiegel wählen und das Eisen und Mangan als Oxyde zu der Mischung geben, da sie durch die reducirende Wirkung der Gase im Tiegel in Oxyde umgewandelt werden.

Zur Darstellung von Pyroxen nimmt man:

Kieselsäure . . .	10 Grm.
Kalk	4 „
Magnesia	4 „
Chlorcalcium . .	100 „

Man erhält 3 — 4 Grm. durchsichtige, farblose Krystalle von 6—10 Mm. Länge, deren Form ein rhombisches



Prisma ist, und welche nicht durch Säuren angegriffen werden.

Bei Darstellung der Pyroxene kann man den Kalk durch geschmolzenes, wasserfreies, doppeltschwefelsaures Natron, und die Magnesia durch schwefelsaure Magnesia ersetzen.

Folgende Mischung gab gute Resultate:

Kieselsäure	10 Grm.
Doppeltschwefelsaures Natron	3 „
Schwefelsaure Magnesia	3 „
Chlorcalcium	100 „

Die erhaltenen Krystalle hatten folgende chemische Zusammensetzung:

		Sauerstoff	
Kieselsäure	54,9		29,2
Kalk	25,8	7,3	14,6
Eisenoxydul	0,8	0,2	
Magnesia	17,8	7,1	
	99,4		

Zur Darstellung eisenhaltiger Pyroxene giebt man noch zu letzterer Mischung 10 Grm. Eisenoxyd. Es ist nöthig, einen Ueberschuss anzuwenden, weil sich ein Theil als Chlorverbindung verflüchtigt. Die erhaltenen grünlichen Krystalle sind wie folgt zusammengesetzt:

		Sauerstoff	
Kieselsäure	51,1		27,3
Kalk	22,9	6,5	13,7
Eisenoxydul	16,7	3,7	
Magnesia	8,9	3,5	
	99,6		

Man kann die Menge des Eisens jedoch ändern, und hat Vf. Krystalle mit nur 6 p.C. Eisenoxydul erhalten.

Um Mangan einzuführen, benutzt man das schwefelsaure Salz. Die Krystalle, welche Mangan enthalten, haben eine braune bis schwarze Farbe.

Peridot erhält man durch Erhitzen von:

Kieselsäure	4 Grm.
Magnesia	8 „
Chlorcalcium	100 „

in krystallinischen farblosen und durchsichtigen Blättchen, mit schillerndem Schein. Sie sind löslich in Säuren und enthalten nur Spuren von Kalk. Die Analyse gab:

		Sauerstoff
Kieselsäure	42,5	22,7
Magnesia	57,8	23,1

Giebt man Eisen zu der Mischung, so erhält man gelb gefärbte durchsichtige prismatische Krystalle, welche 7 p.C. Eisenoxydul enthalten.

XLI.
Notizen.

1) Ueber Amylendisulfinsäure.

Als Dr. F. Ilse schwefligsauren Chlorkohlenstoff, $C_2Cl_3(S_2O_4)Cl$ und Zinkäthyl auf einander wirken liess, erhielt er eine Säure von der Zusammensetzung

$$C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}\left\{\begin{bmatrix}S_2O_2\\S_2O_2\end{bmatrix}\begin{matrix}O.\dot{H}\\O.\dot{H}\end{matrix}\right.$$

(Ann. d. Chem. u. Pharm. **147**, 145).

Die Operation d. h. das Eintragen des Zinkäthyls in die ätherische Lösung des ganz trocknen schwefligsauren Chlorkohlenstoffs muss bei guter Abkühlung geschehen und das Gefäss nicht zu früh aus dem Eiswasser entfernt werden.

Die ganz klare Flüssigkeit von reizendem, campherähnlichen Geruch erhitzt man mit aufsteigendem Kühler versehen im Wasserbad, destillirt dann den Aether ab und giesst den Rückstand in viel Wasser. Nach Ausfällung des Zinks durch Baryt, zersetzt man das Filtrat genau mit Schwefelsäure und neutralisirt es hernach mit kohlensaurem Silber. Aber das Silbersalz ist zu unbeständig und wird wieder in das *Barytsalz* verwandelt, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren in glänzenden weissen Schuppen,

$$C_{10}H_{10}\begin{bmatrix}S_2O_2\\S_2O_2\end{bmatrix}O_2.\dot{B}a_2+4\dot{H},$$

erhalten wird. Es ist in 3—4 Th. siedendem und 6—8 Th. kaltem Wasser, in Alkohol schwer löslich. Bei 100° verliert es sein Wasser und zersetzt sich dabei theilweis.

Das *Kalisalz* in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich

löslich, zerfliesst an der Luft und krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, $C_{10}H_{10}\begin{bmatrix}S_2O_2\\S_2O_2\end{bmatrix}O_2 . \dot{K}_2 + 4\dot{H}$.

Das *Zinksalz* scheidet sich aus heissem Alkohol in glänzenden gelblichweissen Schuppen, aus Wasser, worin es leicht löslich, in grossen Blättchen mit $8\dot{H}$ aus.

Das *Bleisalz* bildet aus wässeriger Lösung schöne weisse Blättchen des wasserfreien Salzes, schwer in Alkohol löslich. Daraus wurde die freie Säure dargestellt.

Die Amylendisulfinsäure bildet eine dicke gelbliche unkrystallisirbare Masse, nicht ohne Zersetzung flüchtig. Ihre Entstehung erklärt sich so: zuerst bildet sich höchst wahrscheinlich trichlormethylschwefligsaures Zinkoxyd,

$$(C_2Cl_3)[S_2O_2]O\dot{Z}n,$$

dann setzt sich dieses in folgender Weise um:

$$2(C_2Cl_3[S_2O_2]\dot{Z}n . O) + 2(ZnC_4H_5) = C_2\begin{Bmatrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{Bmatrix}\begin{bmatrix}S_2O_2\\S_2O_2\end{bmatrix}O_2 . \dot{Z}n_2 + 2ZnCl + C_2Cl_4.$$

Der letztere Chlorkohlenstoff wird dann durch weiteres Zinkäthyl in Aethylen, Propylen, Chloräthyl und Chlorzink umgesetzt, wovon sich der Vf. überzeugte, indem er die entweichenden Gase durch Brom leitete und dabei ein schweres Oel mit 83,84 p.C. Bromgehalt und 128—195° Siedepunkt erhielt.

Als Nebenproduct entsteht bei obiger Einwirkung ein scharfes wie Campher riechendes schwefelhaltiges Oel.

---

2) Beschränkte Oxydation der Aethylcrotonsäure.

Um die Zersetzungsweise der zur Acrylreihe gehörigen Säuren bei beschränkter Oxydation kennen zu lernen, haben Chapman u. Smith die Aethylcrotonsäure der Einwirkung von Kalibichromat und Schwefelsäure unterworfen (Phil. Mag. [4] **36**, No. 243, p. 290).

Sie bereiteten die genannte Säure durch Behandlung des Diäthyloxalsäureäthers mit Phosphorchlorür, welche Reaction so verläuft:

$$3\begin{pmatrix}\mathrm{C}(\mathrm{C}_2H_5)_2\Theta H\\ \mathrm{C}\Theta(\mathrm{C}_2H_5)\Theta\end{pmatrix} + PCl_3 = 3\begin{pmatrix}\mathrm{C}(\mathrm{C}_2H_4)\mathrm{C}_2H_5\\ \mathrm{C}\Theta(\mathrm{C}_2H_5)\Theta\end{pmatrix} + PH_3\Theta_3 + 3HCl.$$

Zu den Eigenschaften der Säure, welche von Frankland und Duppa genügend beschrieben sind, haben die Vff. nichts hinzuzufügen, sie überzeugten sich nur durch Titrirung mit Kalitinctur von der Reinheit derselben.

Bei der nach früherer Weise (dies. Journ. **101**, 385) ausgeführten Oxydation ergeben sich als Producte Essigsäure und Kohlensäure und zwar nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}\Theta_2 + \Theta_7 = 2C_2H_4\Theta_2 + 2C\Theta_2 + H_2\Theta.$$

Von den anderen Säuren dieser Reihe konnten die Vff. bis jetzt noch keine weiter gewinnen und standen deshalb vorläufig von ihren Versuchen ab.

---

3) Wasserfreies salicyligsaures und salicylsaures Natron.

Die beste Methode zur Bereitung dieser Verbindungen in völlig wasserfreiem Zustande ist nach Perkin die Anwendung des Natriums in wasserfreiem Alkohol gelöst.

Wenn die alkoholischen Lösungen des Salicylhydrürs und Natriums in äquivalenten Mengen heiss zusammengegossen werden, so tritt Sieden ein, und goldgelbe Blätter des Salzes scheiden sich aus. Man filtrirt, wäscht sie ein Paar Male mit Alkohol, presst sie zwischen Papier ab und trocknet sie im Ofen. Sie sind dann von schönem Schlüsselblumengelb und völlig rein. Ihre Bildung geschieht so:

$$\left.\begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C\Theta H\\C_6H_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C\Theta H\\C_6H_4\\Na\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Behandelt man Salicylsäure auf analoge Art, indem man aber 2 At. Na nimmt, so erhält man schöne weisse Nadeln von der Zusammensetzung $C_7H_4Na_2\Theta_3$, also eine Salicylsäureverbindung, in welcher sowohl der alkoholische als der basische Wasserstoff durch Natrium ersetzt sind. Das Salz ist zerfliesslich und reagirt stark alkalisch. Seine Bildung veranschaulicht sich so:

$$\left.\begin{matrix}C\Theta H\Theta\\C_6H_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left(\left.\begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta\right) = \left.\begin{matrix}C\Theta Na\Theta\\C_6H_4\\Na\end{matrix}\right\}\Theta + 2\left(\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta\right).$$

Die entsprechende Kalium-Verbindung ist zu leicht in

Alkohol löslich, als dass man sie mit gleicher Leichtigkeit darstellen könnte.

Als der Vf. Salicin mit Natriumalkohol übergoss, löste sich ersteres beim Umrühren auf, aber bald schied sich ein krystallinisches Pulver aus und die ganze Flüssigkeit erstarrte teigartig. Mit Alkohol gewaschen und gelinde getrocknet stellt die Verbindung eine weisse zerreibliche Masse dar von der Zusammensetzung $C_{13}H_{17}NaO_7$.

Mit Gallussäure liess sich bei ähnlicher Behandlung kein Salz von bestimmter Zusammensetzung erhalten.

(Chem. News 1868, Sept., No. 457, p. 110.)

---

4) Ueber citraconsauren Kalk.

Die Angaben über Krystallisationsfähigkeit dieses Salzes schwanken zur Zeit, uud Kämmerer gelang es, die Bedingungen festzustellen, unter denen es amorph oder krystallisirt gewonnen werden kann (Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 325).

Wenn die mit Kalkwasser gesättigte Lösung der Säure im Wasserbad eingedampft wird, bildet sich nur das amorphe Salz. Wird dieses in der nur eben nöthigen Menge kalten Wassers gelöst und sich selbst überlassen, so beginnt allmählich die Krystallisation und schreitet dann schnell vor. Die unerkennbaren Krystalle sind treppenförmig aneinander gereiht oder strahlig in Nadeln gruppirt, von Perlmutterglanz.

Die Analyse des Salzes ergab die Formel $C_5H_4CaO_4 + 5H_2O$, also $1H_2O$ mehr als Lassaigne angiebt. Dies wird erklärlich durch die sehr leichte Verwitterbarkeit des Salzes.

---

5) Chlorjodplatin.

Wenn Platin mit Jod in Königswasser gelöst und auf dem Wasserbad eingedampft wird, so erhält man nach Kämmerer grosse ziegelrothe Prismen von der Zusammensetzung: $PtJ_2Cl_2 = PtCl_2 + PtJ_2$. Dieselben sind sehr zerfliesslich, schmelzen unter 100° zu einer rothen Flüssigkeit, die bald nach Chlorjod riecht. Ihre Lösungen werden durch Chlorkalium und Salmiak gefällt, durch Jodkalium tiefroth gefärbt. Obwohl unter Bildung von Chlorjod jene Verbin-

dung entsteht, so zersetzt sie sich doch in wässeriger Lösung mit Chlorjod in Platinchlorid nnd Jod: $PtCl_2J_2 + 2JCl = PtCl_4 + 4J$ (Ann. d. Chem. u. Pharm. **148**, 329).

6) Versuche eines Systems der Elemente nach ihren Atomgewichten und chemischen Functionen.

Von

D. Mendeleeff,
Professor an der Universität zu St. Petersburg.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pl = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

7) Bereitung der Jodsäure und des jodsauren Kalis.

Stas theilt darüber folgende Erfahrungen mit (Chem. News. No. 454, 1868, p. 73).

Wenn 4 Liter reine rauchende Salpetersäure mit $^1/_{10}$ ihres Gewichts Jod behandelt werden, so erhält man nur $^1/_4$ vom Gewicht des Jods als Jodsäure wieder. Der gelbliche Abdampfrückstand wird in Wasser gelöst, in einem neuen Glasgefäss zur Trockne gedampft und der Rückstand bis 200° C. erhitzt, um alles Wasser und Salpetersäure zu entfernen. Aber wenn die Einwirkung der Salpetersäure auf das Jod in Glasretorten vorgenommen wird, wie es doch in

der Regel geschehen muss, dann wird das Glas angegriffen und die Jodsäure enthält stets unentfernbare Spuren von Natron und Kalk.

Aus jodsaurem Baryt lässt sich durch Schwefelsäure trotz aller Vorsicht durchaus keine von schwefelsaurem Baryt freie Jodsäure darstellen.

Jodsaures Kali erhält man leicht rein auf folgende Art: gleiche Acq. von $\dot{K}\overset{:\cdot:}{Cl}$ und KJ werden in einer Retorte so stark erhitzt, dass nur die Temperatur des schmelzenden Chlorats erreicht wird, was durch ein in demselben Sandbad befindliches nur Chlorat enthaltendes Probegefäss ermittelt wird. Wenn die Temperatur nicht zu hoch gesteigert war, so ist aller Sauerstoff des Chlorats an das Jodkalium übertragen und man zieht das entstandene Chlorkalium von dem jodsauren Kali durch kaltes Wasser aus. Das Jodat muss hierauf einige Male umkrystallisirt werden und ist dann ein Salz, welches nie an der Luft gelb wird.

Dagegen erhält man immer ein gelb werdendes Salz, wenn Jod durch chlorsaures Kali oxydirt wird.

---

8) Untersuchungen über den Einfluss, welchen Zufuhr und Entziehung von Wasser auf die Lebensthätigkeit der Hefezellen äussert.

Durch eingehende, der Wiener Akademie vorgelegte Untersuchungen gelangte Dr. Jul. Wiesner, Prof. am kais. kön. polyt. Institute in Wien, zu folgenden Resultaten:

Die Wassergehalte lebender Hefezellen schwanken zwischen weiten Grenzen, nämlich zwischen 0 und 80 p.C. Die Organisationsvorgänge in den Hefezellen beginnen erst bei Wassergehalten, die über 13 p.C. liegen, wahrscheinlich erst, wenn die Hefe 40 p.C. Wasser und mehr führt.

Hefezellen, die durch *allmähliche* Wasserentziehung völlig wasserlos gemacht wurden, werden hierbei nicht getödtet. Lufttrockene (13 p.C. Wasser führende) Hefe bedingt selbst nach sechsmonatlicher Aufbewahrung intensive Gährung.

Durch *rasche* Wasserentziehung werden ganz jugendliche, noch nicht vacuolisirt gewesene Hefezellen nicht ge-

tödtet, wohl aber alle herangewachsenen, mit sogenannten Vacuolen versehenen Zellen, und zwar erfolgt deren Tödtung in der Weise, dass die Vacuolen-Flüssigkeit bei der raschen Wasserentziehung ins Plasma der Zellen hineingepresst wird und sich hier in Form zahlreicher Tröpfchen vertheilt.

Bei langsamer Wasserentziehung verschwinden hingegen die Vacuolen allmählich unter gleichzeitiger Contraction der ganzen Zelle. Die Vacuolen sind nicht, wie jetzt allgemein angenommen wird, unbedingt zur Gährung nothwendig. So wird z. B. in einer 45procentigen Zuckerlösung, welche der Hefezelle einen grossen Theil ihres Wassers entzieht, die allerdings nur schwache Alkoholgährung durch vacuolenfreie Hefezellen vollzogen.

Die Intensität des chemischen Processes, welcher in der lebenden Hefezelle vor sich geht, hängt von dem Wassergehalte des Protoplasmas dieser Zellen ab. Die verschiedene Intensität der Gährung in verschieden concentrirten Zuckerlösungen findet hierin seine Erklärung, da die Wasserimbibition des Protoplasmas von Zellen, die in Zuckerlösungen liegen, im umgekehrten Verhältnisse zur Concentration der Lösung steht. Die vollständigste Vergährung des Zuckers geht in 2—4-, ferner in 20—25procentigen Zuckerlösungen vor sich. In 20—25procentigen Lösungen wird relativ mehr Kohlensäure und Alkohol (entsprechend 95—98 p.C. Rohrzucker), als in 2—4procentigen Lösungen entwickelt, wo die Menge dieser beiden Körper blos 82—83 p.C. vergohrenem Rohrzucker entspricht. In völlig concentrirten Zuckerlösungen sind die Wassergehalte der enorm contrahirten Hefezellen so gering, dass darin keine Gährung stattfindet.

Durch Eintragen von Hefe in concentrirte Zuckerlösung oder hochprocentigen Alkohol werden die Zellen der Hefe in Folge *rascher* Wasserentziehung bis auf eine verschwindend kleine Anzahl von Zellen, nämlich den ganz jungen, unerwachsenen, getödtet. Anz. d. Wien. Akad.

---

9) Ueber Aethyleneisenchlorür und über Perubalsam.

Herr Prof. Hlasiwetz hat der Wiener Akademie zwei Abhandlungen von Herrn J. Kachler überreicht.

I. Ueber ein Aethyleneisenchlorür, $C_2H_4 . Fe_2Cl_2$, eine dem Aethylenplatinchlorür von Zeise analoge Verbindung, welche entsteht, wenn man eine Lösung von Eisenchlorid in Aether in zugeschmolzenen Röhren höheren Temperaturen aussetzt. Farblose, ziemlich zersetzliche Krystalle, die noch etwas reichlicher und reiner sich bilden, wenn zugleich etwas Phosphor in Schwefelkohlenstoff gelöst zugegen ist.

II. „Ueber den Perubalsam.“

Der Vf. weist nach, dass der Perubalsam ein sehr gutes Material zur Darstellung von reinem Benzilalkohol ist. Nächst einem Harz (welches mit Kalihydrat oxydirt neben Benzoësäure Protocatechusäure liefert), enthält der Perubalsam in grosser Menge zimmtsauren Benziläther. Der Vf. beschreibt ein einfaches Verfahren, denselben daraus abzuscheiden, und zersetzt ihn zur Gewinnung des Benzilalkohols mit Kali.

Er erhielt von 100 Th. Balsam 20 Th. Benzilalkohol, 46 rohe Zimmtsäure und 32 Harz.

---

10) Ueber die kohlige Substanz der Meteoriten

theilt M. Berthelot (Compt. rend. t. 67, p. 849) Folgendes mit. Vf. hat die Kohle eines Meteoriten von Orgueil auf die früher von ihm beschriebene Weise mit Jodwasserstoffsäure behandelt, und aus derselben, wenn auch nicht so leicht, als aus gewöhnlicher Kohle, Kohlenwasserstoffe von der Formel, $C_{2n}H_{2n+2}$, erhalten, welche denen aus dem amerikanischen Steinöl ähnlich sind. Leider konnte er aus Mangel an Material dieselben keiner näheren Untersuchung unterwerfen, sondern musste sich mit dem Nachweis von gasförmigen und festen Kohlenwasserstoffen begnügen.

---

11) Das Aequivalentgewicht des Aluminiums

hat Isnard (Compt. rend. t. 66, p. 508) durch Auflösung des reinen Metalls in Salzsäure zu bestimmen gesucht. Er fand, dass 9 Grm. Aluminium in Salzsäure gelöst, nach dem Glühen

immer 17 Grm. Thonerde geben, woraus Vf. schliesst, dass 9 das Aequivalent des Aluminiums repräsentire, Wasserstoff als Einheit genommen.

12) Zur Darstellung des metallischen Uran

theilt Peligot (Compt. rend. t. 67, p. 507) ein Verfahren mit, welches von A. Valenciennes mit Erfolg angewandt ist, um das Metall in compacten Massen zu erhalten.

Ein Gemisch von 75 Grm. Uranchlorür, 150 Grm. entwässertem Chlorkalium und 50 Grm. in kleine Stücke geschnittenem Natrium wird in einen Porcellantiegel gebracht, und über die Mischung noch Chlorkalium eingefüllt. Der Porcellantiegel wird in einen andern von Graphit gestellt, die Zwischenräume mit Kohle ausgefüllt und zunächst zur Rothgluth erhitzt, bei der die Reaction vollständig vor sich geht. Um das reducirte Metall zu schmelzen, giebt man plötzlich ein sehr starkes Feuer, und findet man nach dem Erkalten das Uran in der sehr harten schwarzen Schlacke, von der es durch Waschen getrennt wird.

Das so erhaltene Metall hat ein spec. Gew. = 18,33, während das vom Vf. bereits 1856 dargestellte das spec. Gew. 18,4 besass.

13) Ueber die Chlorpropionsäure,

welche bisher noch nicht in reinem Zustand erhalten war, entnehmen wir der Abhandlung von Buchanan (Compt. rend. t. 67, p. 1157) Folgendes:

Um die Säure darzustellen wird milchsaurer Kalk mit 2 Aeq. Phosphorsuperchlorid destillirt, das Product rectificirt, und das über 111° Uebergehende aufgefangen. Zu dem so erhaltenen Lactylchlorür, gelöst in einer grossen Menge Phosphoroxychlorid wird $^1/_4$ seines Gewichts an Wasser gesetzt und die Mischung dabei abgekühlt. Nach 2—3 Stunden ist die Reaction vollendet, man destillirt, und erhält ein bei 180—186° C. übergehendes Product, welches die Säure darstellt, während eine Schicht zäher Phosphorsäure in der Retorte zurückbleibt. Einige Mal rectificirt, siedet die Chlor-

propionsäure bei 186° C. Sie ist eine wasserhelle farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, welcher zwischen dem der Essigsäure und Buttersäure steht. Sie bringt auf der Haut Blasen hervor und hinterlässt auf Papier einen öligen Fleck. Sie ist in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Ihr spec. Gew. beträgt bei 0° C. 1,28. Wasser zersetzt die Säure nicht und lässt sie sich mit dessen Dämpfen überdestilliren. Mit einer kleinen Menge Basis erhitzt, zersetzt sie sich in Chlormetall und milchsaures Salz.

---

14) Methode zur Titrirung von Zink.

A. Renard beschreibt (Compt. rend. t. 67, p. 450) eine Methode zur Titrirung von Zink, welche auf der Unlöslichkeit des Niederschlags, welcher ein Zinksalz mit Ferrocyankalium giebt, in Ammoniaklösung beruht.

Zur Ausführung des Versuchs, z. B. zur Bestimmung des Zinks in einem Mineral verfährt man nach dem Vf. folgendermaassen. Man löst 1—2 Grm. des Minerals in Königswasser, fällt mit Ammoniak, welches das Zinkoxyd wieder auflöst. Zur filtrirten Lösung giebt man 25 C.C. einer Lösung von Ferrocyankalium, welche 150 Grm. desselben auf 1 Liter enthält. Man bringt die Flüssigkeit auf 250 C.C., filtrirt, bringt 100 C.C. der filtrirten Flüssigkeit in ein Glas und neutralisirt sie mit Salzsäure, welche frei von Chlor und Schwefelsäure ist. Darauf säuert man mit ungefähr 30 C.C. derselben Säure an und fügt so lange eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali zu, bis das Ferrocyankalium in Ferridcyankalium umgewandelt ist. Kennt man den Gehalt der angewandten Flüssigkeiten, so ergiebt sich die Berechnung der Menge Zink leicht.

Andere Metalle beeinträchtigen die Reaction nicht, da sie entweder wie Eisen, Thonerde, Mangan in Ammoniak unlöslich sind oder, wie z. B. Bleioxyd, welches in Ammoniak ein wenig löslich ist, nicht in verdünnten Flüssigkeiten durch Ferrocyankalium gefällt werden. Nur die Gegenwart von Kupfer macht die Reaction ungenau, da dieses bekanntlich in Ammoniak sich vollständig löst und durch Ferrocyankalium ebenfalls gefällt wird.

XLII.

Letzte Arbeiten von C. F. Schönbein.

(Aus hinterl. Manusc. nach dem Tode veröffentlicht in den Verhandl. der Naturforsch. Gesellsch. zu Basel.)

I. Ueber das Wasserstoffsuperoxyd als Mittel, die fermentartige Beschaffenheit organischer Materien zu erkennen.

Es ist eine jetzt wohlbekannte Thatsache, dass allen noch wirksamen Fermenten und insbesondere dem Vorbilde dieser merkwürdigen Gruppe organischer Materien, der gewöhnlichen Hefe, das Vermögen zukommt, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, woraus folgt, dass HO_2-haltiges und mit irgend einem Ferment in Berührung gesetztes Wasser seine Fähigkeit verlieren muss, die Reactionen dieses Superoxyds hervorzubringen.

Nach meinen neuesten Untersuchungen ist die frisch bereitete Guajaktinctur in Verbindung mit dem wässerigen Auszuge des Gerstenmalzes das Empfindlichste aller bis jetzt bekannten Reagentien auf HO_2, mit dessen Hülfe verschwindend kleine Mengen des Superoxyds noch deutlichst sich nachweisen lassen. Tröpfelt man zu etwa 10 Grm. des auf HO_2 zu prüfenden Wassers so viel Guajaktinctur, bis die Flüssigkeit deutlich milchig geworden, und fügt man dann 8 bis 10 Tropfen eines in der Kälte bereiteten und etwas concentrirten wässerigen Malzauszugs bei, so wird das Gemisch noch augenfälligst gebläut, wenn darin auch nur ein Zweimilliontel HO_2 enthalten ist.

Für diejenigen, welche die weiter unten beschriebenen Versuche wiederholen wollen, sei im Vorbeigehen bemerkt, dass das hierzu dienliche Wasserstoffsuperoxyd leicht so sich darstellen lässt, dass man in einer halblitergrossen lufthaltigen Flasche etwa 10 Grm. destillirten Wassers mit der gleichen Menge amalgamirter Zinkspähne eine Minute lang lebhaft zusammen schüttelt und dann filtrirt. Die durchgelaufene Flüssigkeit, obwohl noch arm an HO_2, vermag dennoch unter der

Mitwirkung des Malzauszugs einen gleichen Raumtheil Guajaktinctur von 1 p.C. Harzgehalt oder mit Hülfe einiger Tropfen Eisenvitriollösung auch den Jodkaliumkleister noch tief zu bläuen. Da unter sonst gleichen Umständen HO_2 um so langsamer sich zersetzt, je stärker es mit Wasser verdünnt ist, so kann es nicht auffallen, dass das vorhin erwähnte HO_2-haltige Wasser nach wochenlangem Stehen die Harzlösung und den Jodkaliumkleister immer noch stark bläut, woraus sich abnehmen lässt, dass die während eines ganzen Tages in solchem Wasser freiwillig sich zersetzende Menge von Wasserstoffsuperoxyd so klein ist, dass sie bei den unten beschriebenen Versuchen ausser Betracht fällt.

Fügt man zu dem besagten HO_2-haltigen Wasser nur so viel wirksame Hefe oder Emulsin (Mandelmilch), dass dadurch die Flüssigkeit etwas trübe wird, so hat letztere schon nach wenigen Minuten die Fähigkeit verloren, die erwähnten HO_2-Reactionen hervorzubringen, was bei der geringen Menge des im Wasser vorhandenen Superoxyds (etwa $^1/_{50000}$) nicht in Verwunderung setzen kann. Da nun nach meinen Beobachtungen die Fähigkeit der Fermente, Gährungen zu erregen, Hand in Hand geht mit ihrem Vermögen, das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren und bekanntlich die Fermente ihre gährungserregende Wirksamkeit bei der Siedhitze des Wassers verlieren, so folgt hieraus, dass die Hefe, einige Zeit mit Wasser aufgekocht, oder die bis zum Sieden erhitzte Mandelmilch auf das in dem besagten Wasser enthaltene HO_2 nicht mehr katalysirend einwirken kann. Liess ich so behandelte Hefe oder Mandelmilch mit dem HO_2-haltigen Wasser Tage lang zusammen stehen, so vermochte letzteres immer noch die Guajaktinctur wie auch den Jodkaliumkleister augenfälligst zu bläuen.

Nach meinen Beobachtungen sind durch die ganze Pflanzen- und Thierwelt Materien verbreitet, gleich den Fermenten mit dem Vermögen begabt, das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren, bei welchem Anlass ich nicht unerwähnt lassen will, dass diese Materien in Wasser löslich (wie das Emulsin) oder organisirt sein können (wie die Hefe und manche thierischen Gewebe).

Hinsichtlich des Vorkommens solcher katalysirender Substanzen in der Pflanzenwelt haben meine Versuche gezeigt, dass sie keinem Pflanzensamen fehlen und darin in einem löslichen Zustande sich befinden, woher es kommt, dass die mit HO_2 übergossenen Samen in dieser Flüssigkeit eine ziemlich lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas verursachen. Beim Zusammenstossen der Samen (zu welchen Versuchen die Cerealien und namentlich gekeimte Gerste sich besonders gut eignen) erhält man Auszüge, welche, zu dem HO_2-haltigen Wasser gefügt, das darin enthaltene Superoxyd rasch zerstören, dies aber nicht mehr thun, nachdem man sie nur kurze Zeit hatte aufsieden lassen, woraus erhellt, dass auch in dieser Hinsicht die katalysirenden Pflanzenstoffe den Fermenten vollkommen gleichen. Wie dies schon anderwärts von mir angegeben worden, enthalten auch noch andere Pflanzengebilde derartige Materien, unter welchen namentlich die Pilze, Schwämme, Algen u. s. w. ganz besonders sich auszeichnen.

Was das Vorkommen katalysirender Substanzen im Thierreiche betrifft, so haben meine früheren Versuche dargethan, dass den Blutkörperchen diese Wirksamkeit in einem hohen Grade zukommt, weshalb sie auch rasch das wiederholt erwähnte HO_2-haltige Wasser der Fähigkeit berauben, die Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister zu bläuen.

Bis jetzt habe ich noch kein Thier irgend einer Classe untersucht, dem Substanzen gefehlt hätten, welche zersetzend auf HO_2 einwirken, und es hat sich ergeben, dass an solchen Materien die niederen Thierclassen reich sind, wie z. B. die Insecten in ihren verschiedenen Bildungsstufen. Zerstampft man z. B. eine grössere Raupe oder einen Käfer mit 10 bis 15 Grm. Wasser, so katalysirt die abfiltrirte Flüssigkeit das damit vermischte, etwas concentrirte Wasserstoffsuperoxyd in augenfälligster Weise, und ich habe mit einer zerquetschten Raupe 500 Grm. unseres HO_2-haltigen Wassers in wenigen Minuten des Superoxyds beraubt. Eine Seidenraupe, eben im Begriffe sich einzuspinnen, erwies sich besonders wirksam, und eine gewöhnliche Gartenschnecke mit ihrem 8—10fachen Gewicht Wasser zusammengestampft, lieferte ein klares Fil-

trat, welches aus etwas concentrirtem HO_2 lebhaft Sauerstoffgas enthand, wobei kaum nöthig sein dürfte, ausdrücklich zu bemerken, dass alle diese wässerigen Auszüge durch kurzes Aufkochen ihre katalysirende Wirksamkeit verlieren unter Ausscheidung eines eiweissartigen Gerinnsels.

Alle die angeführten Thatsachen machen es so gut als gewiss, dass, wie keiner Pflanze, so auch keinem Thiere fermentartige, d. h. solche Materien mangeln, welche nach Art des Platins oder der Blutkörperchen das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermögen, und dass somit hiervon auch die mikroskopischen Gebilde pflanzlicher und thierischer Art keine Ausnahme von der Regel zeigen werden.

Was die chemische Natur aller dieser fermentartigen Substanzen betrifft, so darf man sie als albuminos hezeichnen; einmal, weil deren wässerige Lösungen in der Siedhitze sich trüben, und das dabei entstehende Gerinnsel in Essigsäure sich löst und durch Salpetersäure gelb gefärht wird. Und dass auch die unlöslichen katalysirenden Substanzen, wie z. B. der Blutfaserstoff, manche thierischen Gewebe, die Hefe u. s. w. zu den Alhuminaten gehören, ist eine bekannte Sache.

Ich habe schon in früheren Mittheilungen auf die chemisch-physiologische Bedeutung der über die ganze Pflanzen- und Thierwelt sich erstreckenden Verbreitung katalysirender oder fermentartiger Materien aufmerksam gemacht und die Ansicht ausgesprochen, dass dieselben durch diese Wirksamkeit an den in den lebenden Organismen unaufhörlich stattfindenden Stoffswandlungen einen wesentlichen Theil haben und zwar so, dass die einen dieser Materien eine Rolle spielen, vergleichbar derjenigen, welche in den Gährungserscheinungen den Fermenten beigemessen wird, und andere, wie z. B. die Blutkörperchen, den atmosphärischen Sauerstoff zur chemischen Thätigkeit anregen und dadurch Oxydationswirkungen im Organismus einleiten. Es soll hier nicht verschwiegen bleiben, dass, je weiter ich meine Untersuchungen über das hezeichnete Erscheinungsgehiet ausdehne, ich um so mehr in der geäusserten Ansicht hestärkt werde, weshalb ich auch dafür halte, dass es im Interesse der gesammten Physiologie

liege, den in dieser Mittheilung hervorgehobenen allgemeinen Thatsachen einige Aufmerksamkeit zu schenken.

Da nach den obigen Angaben es höchst wahrscheinlich ist, dass auch die mikroskopischen Organismen das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermögen, d. h. fermentartige Materien enthalten, und wir jetzt im Stande sind, mit Hülfe der erwähnten Reagentien noch verschwindend kleine Mengen der genannten Sauerstoffverhindung nachzuweisen, so dürfte namentlich die Guajaktinctur in Verbindung mit dem wässerigen Malzauszuge küuftighin vielleicht dazu benutzt werden können, auf chemischem Wege die Anwesenheit solcher Organismen an ihrer katalytischen Wirksamkeit im Wasser zu erkennen, ein Untersuchungsmittel, welches aus nahe liegenden Gründen sehr erwünscht sein müsste.

Bei der chemischen Prüfung des Trinkwassers sucht man immer auch mit besonderer Sorgfalt dessen Gehalt an organischer Materie zu bestimmen, und findet sich hiervon in demselben eine merkliche Menge vor, so ist man geneigt, solchem Wasser nachtheilige Wirkungen auf den Organismus zuzuschreiben. Da es viele sehr verschiedenartige organische Substanzen giebt, welche, selbst wenn reichlichst im Wasser enthalten, demselben doch keine gesundheitsschädliche Wirksamkeit ertheilen würden, so lässt sich auch aus dem blossen Vorkommen organischer Materien in einem Trinkwasser auf dessen Schädlichkeit noch kein sicherer Schluss ziehen. Ehe dies geschehen kann, muss vor allem die Natur der organischen Substanz gekannt sein, und zwar muss man zunächst wissen, ob dieselbe fermentartig wirke, d. h. das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen vermöge.

Neuere Forschungen haben der Vermuthung Raum gegeben, dass gewisse mikroskopische Organismen Krankheitsursachen werden können, und da jene höchst wahrscheinlich ebenfalls katalysirend oder hefenartig wirken, so wäre es wohl möglich, dass durch dieses oder jenes Trinkwasser derartige organische Gebilde in den Körper eingeführt und dadurch in demselben ungewöhnliche chemisch-physiologische Vorgänge, d. h. Krankheiten verursacht würden. Es ist dies aber eine blosse Möglichkeit und keine Gewissheit; denn es

könnte ein Wasser katalysirende Materien enthalten, ohne deshalb schädlich zu wirken, wie dies aus dem Umstande erhellt, dass wir häufig Pflanzengebilde im ungekochten Zustande, wie z. B. Obst, oder alten Käse geniessen, ohne dass wir dadurch krank werden, obwohl dieselben nach meinen Versuchen Materien enthalten, welche das Wasserstoffsuperoxyd ziemlich lebhaft zu katalysiren vermögen, sich also fermentartig verhalten.

Wie bestimmte Gährungserscheinungen nur durch specifische Fermente verursacht werden können, so dürften auch eigenthümliche Krankheiten nur durch bestimmte Organismen, d. h. darin enthaltene specifische hefenartige Materien eingeleitet werden. Bei der Frage über die Schädlichkeit dieses oder jenes Trinkwassers lässt sich einstweilen nur so viel sagen, dass dasjenige, welches völlig frei von einer organischen katalysirenden Substanz ist, in gesundheitlicher Hinsicht mit grösserer Sicherheit genossen werden kann, als ein Wasser, das eine solche Materie enthält, und dass irgend ein Wasser, welches aufgekocht worden, keine Gährungserscheinungen im Organismus zu verursachen vermag, weil erfahrungsgemäss bei der Siedhitze des Wassers die hefenartige Wirksamkeit aller organischen Materien aufgehoben wird.

Ich beabsichtige späterhin mit Hülfe der oben erwähnten Reagentien die Einwirkung verschiedener Wässer auf das Wasserstoffsuperoxyd näher kennen zu lernen, will aber jetzt schon die Ergebnisse mittheilen, zu welchen mich einige über diesen Gegenstand vorläufig von mir angestellte Versuche geführt haben. Aus einer Cisterne genommenes klares Wasser, in welchem jedoch ziemlich viele Vibrionen sich erkennen liessen, wurde mit so viel HO_2 versetzt, dass es, durch Guajaktinctur milchig gemacht, beim Zufügen von Malzauszug noch deutlichst sich bläute. Nach zwölfstündigem Stehen brachte das gleiche Wasser diese Reaction nicht mehr hervor, war also das darin vorhandene HO_2 verschwunden, während destillirtes Wasser, gleichzeitig mit derselben Menge von HO_2 vermischt, die Guajaktinctur noch immer zu bläuen vermochte. Liess ich das Cisternenwasser nur kurze Zeit aufkochen, so verhielt es sich zum Wasserstoffsuperoxyd wie das destillirte

Wasser. Möglicher Weise könnte in dem angeführten Versuche das Superoxyd dadurch zerstört worden sein, dass dessen sonst so leicht bewegliche Sauerstoffhälfte auf das im Cisternenwasser vorhandene organische Material oxydirend eingewirkt hätte; es haben jedoch meine früheren Versuche schon gezeigt, dass HO_2 gegen viele leicht oxydirbare Materien unorganischer und organischer Art, wie z. B. gegen den Phosphor, die phosphorige Säure, den Aether, Weingeist, die Pyrogallussäure, die Kohlenhydrate, das frische Eiweiss u. s. w. chemisch unthätig sich verhalte, welcher Umstand allein schon es wenig wahrscheinlich macht, dass das Wasserstoffsuperoxyd auf die organischen Materien des Cisternenwassers oxydirend eingewirkt habe. Zu dem kommen aber noch die Ergebnisse der oben erwähnten Versuche, welche zeigen, dass die mit katalytischer Wirksamkeit begabten pflanzlichen und thierischen Materien nach kurzer Erhitzung mit Wasser nicht mehr zersetzend auf HO_2 einwirken, obgleich sie deshalb nicht aufgehört haben, oxydirbar zu sein. Und eben so versteht es sich von selbst, dass durch das blosse Aufkochen des Cisternenwassers aus demselben das darin enthaltene organische Material nicht entfernt wird, welche Thatsachen zusammengenommen wohl nicht daran zweifeln lassen, dass in unserem Versuche das Wasserstoffsuperoxyd durch Katalyse verschwunden sei und somit das Cisternenwasser eine fermentartige Materie enthalten habe.

II. Ueber den thätigen Zustand der Hälfte des in dem Kupferoxyd enthaltenen Sauerstoffs und ein darauf beruhendes höchst empfindliches Reagens auf die Blausäure und die löslichen Cyanmetalle.

Bekanntlich ist es eine charakteristische Eigenschaft des ozonisirten Sauerstoffs, als solcher mit dem Guajak eine tiefblaue Verbindung einzugehen, was in der Regel selbst dann geschieht, wenn derselbe im gebundenen Zustande sich befindet, wie er z. B. zu Fünfsiebentel in der Uebermangansäure oder zur Hälfte im Bleisuperoxyd u. s. w. vorhanden ist. Was nun das Kupferoxyd betrifft, so vermag es für sich allein die

Guajaktinctur nicht zu bläuen, d. h. thätigen Sauerstoff an das Harz abzutreten, wohl aber das an schwächere Säure, z. B. Essig- und Ameisensäure, gebundene Oxyd in ähnlicher Weise, wie dies die löslichen Eisenoxydsalze thun. Eben so bekannt ist, dass unter geeigneten Umständen das Kupferoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs an oxydirbare Materien, z. B. an Traubenzucker leicht abgiebt und zu Oxydul reducirt wird, woraus erhellt, dass diese Sauerstoffhälfte beweglicher oder thätiger als diejenige ist, welche mit dem Kupfer das Oxydul bildet. Diese Thatsachen liessen mich daher schon längst das Kupferoxyd zu den Sauerstoffverbindungen zählen, welche ich als Ozonide bezeichne.

Meines Wissens hat Pagenstecher zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass die blausäurehaltige Guajaktinctur durch die Kupfersalzlösungen gebläut wird, ohne jedoch den Grund dieser Färbung anzugeben, was zu seiner Zeit auch nicht möglich gewesen wäre, weil man damals die eigenthümlichen Beziehungen des Guajaks zum Sauerstoff noch nicht genau kannte. Nach meinem Dafürhalten beruht die fragliche Bläuung ebenfalls auf dem beweglichen thätigen Zustande der Hälfte des im Kupferoxyd enthaltenen Sauerstoffs, der unter geeigneten Umständen auch auf das Guajak sich überführen lässt, wie dies weiter unten gezeigt werden soll. Man nimmt drei Verbindungen des Kupfers mit Cyan an: Kupfercyanür, Cu_2Cy, Cyanid, CuCy, und Cyanür-Cyanid, Cu_2Cy, CuCy, von welchen beiden letzteren meine Versuche gezeigt haben, dass sie die Guajaktinctur sofort auf das tiefste bläuen, wie dieselben auch mit Wasser behandelt farblose Lösungen liefern, welche die gleiche Reaction in augenfälligster Weise hervorbringen und durch schweflige Säure milchig werden, in Folge der Ausscheidung von Kupfercyanür, woraus erhellt, dass diese Verbindungen, obwohl spärlich, doch noch in merklicher Menge in Wasser löslich sind.

Solche bläuende Flüssigkeiten erhält man auch beim Behandeln des wasserfreien und hydratirten Kupferoxyds, wie auch der löslichen und unlöslichen Kupfersalze mit wässriger Blausäure. Dass die Blausäure mit Kupferoxydhydrat und dem kohlensauren Oxyd Cyanür-Cyanid erzeugt, hat

schon Wöhler gezeigt, welche Verbindung auch bei der Einwirkung der gleichen Säure auf die übrigen Kupfersalze gebildet wird, wesshalb wohl angenommen werden darf, dass die Bläuung der Guajaktinctur mittelst Cyanwasserstoffs und eines Kupfersalzes immer durch das Cyanid allein bewirkt werde, da das reine Kupfercyanür diese Wirkung nicht hervorzubringen vermag. Der so tiefen Färbung des Guajakozonids halber lässt sich daher das Guajak zur Nachweisung äusserst kleiner Mengen, sowohl des Cyanwasserstoffs als des Kupferoxyds benutzen, was schon von Pagenstecher angedeutet worden ist; und wie ausserordentlich gross die Empfindlichkeit des Harzes, in Verbindung mit einem Kupfersalze angewendet, gegen die Blausäure sei, wird man aus den nachstehenden Angaben abnehmen können.

Filtrirpapier mit frisch bereiteter Guajaktinctur *) von 3 p.C. Harzgehalt getränkt und nach dem Verdunsten des Weingeists mit Wasser benetzt, das ein Zweitausendstel Kupfervitriol enthält, bläute sich augenfälligst, bei Einführung in einen 46 Liter grossen Ballon, in welchen man vorher einen einzigen Tropfen wässriger Blausäure von 1 p.C. HCy-Gehalt hatte fallen lassen.

Ein erbsengrosses Stückchen Cyankalium in eine lufthaltige 20 Liter fassende Flasche gebracht, entwickelt schon im Laufe weniger Minuten genug Blausäure, um mit der verdünnten Kupferlösung benetztes Guajakpapier unverweilt zu bläuen. Eben so lässt sich mit diesem Reagenspapier zeigen,

*) Da nach meinen neueren Versuchen selbst die von Luft vollkommen abgeschlossene Guajaktinctur im Licht die Eigenschaft verliert, durch den ozonisirten Sauerstoff gebläut zu werden, so muss dieselbe im frischen Zustande angewendet werden, wenn sie den höchsten Grad von Empfindlichkeit gegen die Blausäure besitzen soll. Eine Tinctur von 1 p.C. Harzgehalt wird nach 5—6stündiger Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts weder von Kupferlösung mit Blausäure noch von irgend einem anderen oxydirenden Agens mehr gebläut. Da selbstverständlich auch das zerstreute Licht die gleiche Wirkung obwohl langsamer auf die Harzlösung hervorbringt, so muss dieselbe im Dunkeln aufbewahrt werden, wenn sie ihre volle Empfindlichkeit als Reagens auf die Blausäure beibehalten soll, wobei es gleichgültig ist, ob die Tinctur mit Luft in Berührung steht oder nicht.

dass beim Zusammenbringen des Amygdalins mit Emulsin die Umsetzung des erstern in Blausäure u. s. w. schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort beginne, zu welchem Behufe man einige Milligramme des Glucosides mit einigen Tropfen Mandelmilch auf ein Uhrschälchen bringt und auf dasselbe ein gleiches Gläschen legt, an dessen Innenseite ein Streifen des mit der verdünnten Kupferlösung befeuchteten Guajakpapiers haftet, unter welchen Umständen das letztere rasch gebläut wird; in noch einfacherer Weise lässt sich der gleiche Versuch so anstellen, dass man auf das Reagenspapier selbst Amygdalin und einen Tropfen Mandelmilch bringt.

Das gleiche Reagenspapier über unverletzte (in einem Gefäss eingeschlossene) bittere Mandeln, Pfirsich-, Aprikosen-, Kirsch-, Pflaumen- und Apfelkerne oder frische Kirschlorbeerblätter aufgehangen, bleibt ungefärbt zum Beweise, dass in diesen Pflanzengebilden noch keine Blausäure vorhanden ist; werden dieselben aber zerquetscht oder auch nur zerschnitten, so entbindet sich in dem Gefässe bald so viel Blausäuredampf, dass das Reagenspapier dadurch augenfälligst gebläut wird. Aus diesen Angaben erhellt, dass das mit der Kupferlösung benetzte Guajakpapier auch als mittelbares höchst empfindliches Reagens auf das Amygdalin benützt werden kann, mit dessen Hülfe dieses Glucosid leicht da sich entdecken lässt, wo es bisher seiner geringen Menge halber noch nicht aufgefunden werden konnte.

Nach diesen Angaben braucht kaum noch bemerkt zu werden, dass mittelst der Guajaktinctur und der verdünnten Kupfervitriollösung auch noch winzigste Mengen gelöster Blausäure sich erkennen lassen. Wasser z. B., welches $^1/_{100000}$ HCy enthält, mit dem gleichen Volumen einer Guajaktinctur von 1 p.C. Harzgehalt vermischt, wird durch die Kupfervitriollösung tief gebläut, ja augenfälligst noch Wasser, das nur ein Halbmilliontel Blausäure enthält. Wird Wasser von einem Zweimilliontel Säuregehalt durch Guajaktinctur etwas milchig gemacht, so bläut sich dasselbe beim Zufügen einiger Tropfen der verdünnten Kupferlösung noch deutlich, und kaum ist nöthig noch beizufügen, dass die oben erwähnten

amygdalinhaltigen und zerquetschten Pflanzengebilde, mit einigem Wasser übergossen, sofort eine, die kupfersalzhaltige Guajaktinctur tiefbläuende Flüssigkeit liefern.

Es fragt sich nun, wie das Kupfercyanid die Guajaktinctur bläue. Werden das Kupfercyanür-Cyanid und das Cyanid als Hydrate betrachtet, so muss man zur Erklärung der Bläuung der Harzlösung annehmen, dass ein Theil des Cyans dieser Verbindungen mit dem Wasserstoff des vorhandenen Wassers zu Blausäure sich verbinde, und der dadurch frei gewordene Sauerstoff zum Harze trete, um das blaue Guajakozonid zu bilden, gemäss der Gleichung $2CuCy + 2HO + Guajak = Cu_2Cy + HCy + HO + O - Guajak$. Da für mich aus verschiedenen Gründen eine solche Wasserzersetzung wenig wahrscheinlich ist, und weder das Kupfercyanür-Cyanid noch das Cyanid für sich besteht, so bin ich geneigt anzunehmen, dass die sogenannten Hydrate dieser Verbindungen blausaures Kupferoxyd oder Kupferoxyduloxyd seien, welche bei Gegenwart von Guajak in Kupfercyanür, Blausäure, Wasser und Guajakozonid sich umsetzen, so dass also der zur Bildung der letztern Verbindung nöthige active Sauerstoff aus dem Kupferoxyd und nicht aus dem Wasser stammte. Thatsache ist, dass beim Uebergiessen des Cyanür-Cyanids mit concentrirter Guajaktinctur unter augenblicklicher Bläuung dieser Flüssigkeit sofort Blausäure auftritt, welche schon durch den Geruch aber auch an der Bläuung des mit verdünnter Kupferlösung benetzten Guajakpapiers sich erkennen lässt. Zu Gunsten der Annahme, dass in dem besagten Cyanür-Cyanid und Cyanid Blausäure enthalten ist, scheint mir auch die Thatsache zu sprechen, dass das über diesen Verbindungen aufgehangene kupfersalzhaltige Guajakpapier selbst bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich bald sich bläut, woraus erhellt, dass aus demselben einige Blausäure sich entbindet, wobei ich bemerken will, dass das blausäurefreie Cyangas diese Wirkung nicht hervorbringt. Alle die angeführten Thatsachen zeigen, dass das Guajak in Verbindung mit einem Kupfersalz ein wenigstens eben so empfindliches Reagens auf die Blausäure ist, als die Blutkörperchen vereint mit Wasserstoffsuperoxyd, vor welchen

es seiner leichten Anwendbarkeit wegen noch den Vorzug verdient.

Dass auch die alkalischen Cyanmetalle in Verbindung mit einem löslichen Kupfersalze die Guajaklösung bläuen, versteht sich von selbst, und ich finde, dass Wasser, welches nur ein Milliontel Cyankalium enthält, beim Zufügen verdünnter Kupfervitriollösung die Tinctur noch deutlich bläut.

Da der freie und in der Regel auch schon der gebundene ozonisirte Sauerstoff aus dem Jodkalium Jod frei macht, so werden in der Regel der jodkaliumhaltige Stärkekleister und die Guajaktinctur unter den gleichen Umständen gebläut. Ist es nun der im Kupferoxyd enthaltene thätige Sauerstoff, welcher bei Anwesenheit von Blausäure die Guajaktinctur bläut, so sollte derselbe unter den geeigneten Umständen die gleiche Wirkung auch auf den besagten Kleister hervorbringen. Das Kupferoxyd für sich allein vermag den letztern eben so wenig als die Guajaktinctur zu bläuen, bekannt ist aber, dass das schwefelsaure Kupferoxyd unter Bildung von Kupferjodür und Ausscheidung von Jod das Jodkalium zersetzt und deshalb den Jodkaliumkleister bläut. Dies thut indes nur die concentrirtere Lösung dieses Metallsalzes, die verdünntere aber entweder gar nicht mehr, oder nur langsam. So z. B. wird Wasser, das ein Tausendstel Jodkalium nebst einigem Stärkekleister enthält, durch Kupfervitriollösung von $^1/_4$ p.C. Salzgehalt nicht mehr gebläut. Ein Gemisch aus 10 Grm. des genannten Kleisters und 1 Grm. der besagten Kupferlösung wird jedoch durch einige Tropfen wässriger Blausäure von 1 p.C. HCy-Gehalt augenblicklich tief gebläut, was auffallender Weise nicht mehr geschicht, wenn man das gleiche Gemisch vor dem Zufügen der Blausäure noch mit einigen Raumtheilen Wasser verdünnt. In ähnlicher Weise verhalten sich auch die übrigen löslichen Kupfersalze. Aus diesen Angaben erhellt somit, dass der Jodkaliumkleister zur Ermittlung der gelösten Blausäure viel weniger gut als die Guajaktinctur sich eignet; dagegen lassen sich mit Hülfe jenes Reagens noch verschwindend kleine Mengen der dampfförmigen Säure bei folgendem Verfahren nachweisen. Ein trockener Streifen jodkaliumhaltiges Stärkepapier (mittelst

eines aus 1 Th. Jodkalium, 10 Th. Stärke und 200 Th. Wasser bestehenden Kleisters bereitet), mit einer Kupfervitriollösung von $^1/_4$ p.C. Salzgehalt benetzt, bläut sich rasch beim Einführen in eine 20 Liter grosse Flasche, in welche man vorher einen Tropfen wässriger Blausäure von der oben angegebenen Stärke hatte fallen lassen, wobei jedoch zu bemerken ist, dass bei längerem Verweilen des Reagenspapiers in dem Gefäss die blaue Färbung wieder verschwindet, in Folge der Umsetzung des Jods der entstandenen Jodstärke mit noch vorhandener Blausäure in Jodcyan und Jodwasserstoff.

Dieses Verhaltens des Jods zur Blausäure und der tiefblauen Färbung der Jodstärke halber kann letztere auch als höchst empfindliches Reagens auf den Cyanwasserstoff dienen, von welchem sich mit dessen Hülfe nach meinen Versuchen noch ein Zweimilliontel im Wasser nachweisen lässt, ohne dass damit schon die Grenze der Empfindlichkeit erreicht wäre. Zu derartigen Versuchen bereite ich mir die wässrige Jodstärke so, dass 1 Th. Stärke mit 500 Th. Wasser kurz aufgekocht, dann filtrirt und zu der durchgelaufenen erkalteten Flüssigkeit Jodwasser gefügt wird; da die gesättigte wässrige Jodlösung selbst schon ziemlich stark gefärbt ist, und grosse Mengen derselben durch verhältnissmässig kleine Quantitäten Blausäure entfärbt werden, so kann sie schon für sich allein als sehr empfindliches Reagens auf diese Säure benutzt werden.

Schliesslich noch eine Bemerkung über die spontane Zersetzbarkeit der Blausäure. Da dieselbe besonders im wasserfreien Zustande als eine leicht von selbst zersetzbare Verbindung gilt, so interessirte es mich, mit Hülfe des kupfersalzhaltigen Guajakpapiers zu ermitteln, ob das Licht in Verbindung mit atmosphärischem Sauerstoff zerstörend auf die dampfförmige Cyanwasserstoffsäure einwirke. Zu diesem Behufe liess ich einen Tropfen der wässrigen Säure von 1 p.C. HCy-Gehalt in eine 10 Liter fassende lufthaltige Flasche fallen, letztere wohl verschlossen einige Monate hindurch der Einwirkung des zerstreuten und unmittelbaren Sonnenlichts aussetzend. Nach dieser langen Zeit vermochte der Luftgehalt das Reagens immer noch eben so rasch wie

anfänglich zu bläuen, woraus erhellt, dass unter den erwähnten Umständen keine Zersetzung der Blausäure stattgefunden.

III. Ueber das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds in der Atmosphäre.

Da nach meinen Beobachtungen bei so vielen in der atmosphärischen Luft stattfindenden langsamen Oxydationen unorganischer und organischer Materien Wasserstoffsuperoxyd erzeugt wird, so lässt sich in Betracht der Verdampfbarkeit dieser Verbindung kaum daran zweifeln, dass hiervon auch ein Theil in die Atmosphäre gelange, wie es für mich auch sehr wahrscheinlich ist, dass in Folge der in ihr fortwährend stattfindenden elektrischen Entladungen wie einiger Sauerstoff ozonisirt, so auch Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Ich habe mich deshalb schon seit Jahren bemüht, in dem Regenwasser das besagte Superoxyd aufzufinden, ohne dass dies aber gelungen wäre, obwohl mir zu diesem Behufe sehr empfindliche Reagentien zu Gebote standen. Aus diesen negativen Ergebnissen schloss ich jedoch keineswegs auf die Abwesenheit von HO_2 in der atmosphärischen Luft, sondern erklärte mir dieselben aus der immer noch zu geringen Empfindlichkeit meiner Reagentien, d. h. aus den äusserst kleinen Mengen des in der Atmosphäre vorhandenen Superoxyds *).

Nachdem ich die Guajaktinctur in Verbindung mit dem wässrigen Malzauszug als dasjenige HO_2-Reagens kennen gelernt hatte, welches alle bisherigen an Empfindlichkeit

---

*) Schon im Jahre 1863 wurde durch G. Meissner in Göttingen die Anwesenheit des Wasserstoffsuperoxyds im frisch aufgefangenen Gewitterregenwasser durch verschiedene Reagentien nachgewiesen. Diese Thatsache war ohne Zweifel Schönbein nicht bekannt. Wie wenig dieselbe auch von anderen Seiten berücksichtigt wurde, beweist der Umstand, dass im Jahre 1868 Houzeau der Pariser Akademie eine Abhandlung vorlegte, um zu zeigen, dass mit den gewöhnlichen Reagentien das Wasserstoffsuperoxyd im Regenwasser nicht nachzuweisen sei. (Götting. Nachr. 1863, p. 264; Compt. rend. t. **66**, p. 314.)

Ed. Hagenbach.

weit übertrifft, nahm ich meine früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand wieder auf und gelangte zu Ergebnissen, welche mich nicht im geringsten daran zweifeln lassen, dass das Wasserstoffsuperoxyd einen wohl nie fehlenden, wenn auch äusserst kleinen Bestandtheil der atmosphärischen Luft bilde. Ist aber in letzterer wirklich dieses Superoxyd enthalten, so muss es seiner Löslichkeit halber auch im Regenwasser sich vorfinden, und, wie aus den nachstehenden Angaben erhellen wird, ist dies in der That der Fall.

Am 21. Juni dieses Jahres (1868) entdeckte ich zum ersten Mal das Vorkommen von HO_2 im Regenwasser, an welchem Tage wir in Basel ein heftiges Gewitter hatten, verbunden mit einem starken Regenfalle. Ein halbes Liter des anfänglich fallenden und im Freien mit Sorgfalt gesammelten Wassers, durch Guajaktinctur etwas milchig gemacht, bläute sich beim Zufügen wässrigen Malzauszugs ziemlich rasch auf das Augenfälligste, während selbstverständlich das destillirte Wasser diese so specifische HO_2-Reaction nicht hervorbrachte. Es wurde derselbe Versuch mit anderen Portionen des besagten Regenwassers gemacht und immer das gleiche Ergebniss erhalten.

Die zweite Versuchsreihe stellte ich am 5. Juli an, an welchem Tage ebenfalls ein reichlicher Regen bei gewitterhafter Beschaffenheit der Atmosphäre fiel, und auch in diesem Falle zeigte das aufgefangene Wasser die HO_2-Reactionen wieder in deutlichster Weise. Seither habe ich das Wasser jedes eintretenden Regens mit dem erwähnten Reagens geprüft und damit immer die augenfälligsten HO_2-Reactionen erhalten, wobei ich nicht unbemerkt lassen will, dass das später fallende Wasser schwächer als das zu Anfang des Regens gesammelte reagirte. Da nach meinen Erfahrungen selbst das noch so stark mit Wasser verdünnte HO_2 freiwillig sich zersetzt, so kann die Thatsache, dass frisch gefallenes Regenwasser, welches die HO_2-Reaction auf das augenfälligste zeigt, nach 24stündigem Stehen dieselbe nicht mehr hervorbringt, um so weniger auffallen, als die Menge des darin vorhandenen Superoxyds immer nur eine äusserst kleine ist.

Die Frage, ob die durch das Regenwasser verursachte Bläuung des Guajaks möglicher Weise nicht auch von etwas anderm als dem atmosphärischen Wasserstoffsuperoxyd herrühren könnte, beantworte ich ohne alles Bedenken im verneinenden Sinne und zwar ans folgenden einfachen Gründen. Destillirtes Wasser, mit winzigen Mengen von HO_2 versetzt, ahmt das fragliche Regenwasser in jeder Hinsicht vollkommen nach: die beiden Wasser verlieren durch Beimengung kleiner Mengen unorganischer und organischer, das HO_2 katalysirender Materien (Platinmohr, Kohle, Hefe u. s. w.) beinahe augenblicklich ihre Fähigkeit unter der Mitwirkung des Malzauszngs das Guajak zu bläuen, wie auch erwähnter Maassen beide Wasser dieses Bläuungsvermögen von selbst einbüssen. Da nur durch das Wasserstoffsuperoxyd allein das destillirte Wasser dem Regenwasser in den erwähnten Beziehungen gleich gemacht werden kann, so darf man, wie ich glaube, hieraus mit voller Sicherheit schliessen, dass anch letzteres seine positiven wie negativen Eigenschaften einem kleinen Gehalt von HO_2 verdanke. Ich halte es für wahrscheinlich, dass der Gehalt der Atmosphäre an HO_2 zu verschiedenen Zeiten ein verschiedener sei und bin geneigt zu vermuthen, dass der Hauptgrund einer solchen Veränderlichkeit in der Ungleichheit der Stärke der elektrischen Entladungen liege, welche zu verschiedenen Zeiten in der Luft Platz greifen; denn wenn auch ein Theil des atmosphärischen Wasserstoffsuperoxyds von den zahlreichen auf der Erdoberfläche stattfindenden langsamen Oxydationen herrühren kann, so verdankt doch höchst wahrscheinlich der grössere Theil desselben (gleich dem atmosphärischen Ozon) seine Entstehung den besagten elektrischen Vorgängen, und da diese bald stärker bald schwächer sind, so muss bei der Richtigkeit meiner Vermuthung auch der Gehalt der Luft, wie an Ozon so auch an HO_2, mit der wechselnden Stärke jener Entladungen gleichen Schritt halten.

Wie man leicht begreift, stützt sich die ausgesprochene Ansicht auf meine alte Annahme, dass der gewöhnliche oder neutrale Sauerstoff unter gegebenen Umständen in zwei thätige Gegensätze auseinander gehe, chemisch polarisirt werde,

oder in Ozon und Antozon gleichsam sich spalte. Bekanntlich tritt bei der Volta'schen Zersetzung des Wassers an der positiven Elektrode neben dem Ozon auch Wasserstoffsuperoxyd auf, wie das gleiche ebenfalls bei der langsamen Verbrennung des Phosphors geschieht, und dass dieses Superoxyd bei der langsamen Oxydation vieler anderen unorganischen und organischen Materien gebildet wird, haben meine neueren Mittheilungen zur Genüge dargethan. Ich bin deshalb schon längst der Ansicht, dass unter dem Einfluss elektrischer Entladungen der neutrale Sauerstoff der Atmosphäre chemisch polarisirt werde, und das dabei auftretende Antozon (⊕) mit dem in der Luft vorhandenen Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd (HO + ⊕) sich vereinige in der gleichen Weise, wie das im Wölsendorfer Flussspath vorhandene (⊕) direct mit dem Wasser zu dem besagten Superoxyd sich verbinden lässt, während erfahrungsgemäss das Ozon (Θ) diese Verbindung nicht einzugehen vermag.

Wie dem aber auch immer sein möge, so ist das gleichzeitige Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds und des Ozons in der atmosphärischen Luft eine Thatsache, welche mir eben so merkwürdig als wichtig zu sein scheint. Dass das atmosphärische Ozon seines eminent oxydirenden Vermögens halber wesentlich dazu beitrage, die fortwährend in die Luft tretenden, aus der Fäulniss organischer Materien entspringenden Miasmen zu zerstören, ist eine schon längst von mir ausgesprochene Ansicht. Es lässt sich nun nicht daran zweifeln, dass auch das im Regenwasser enthaltene Wasserstoffsuperoxyd trotz seiner geringen Menge doch gewisse Wirkungen hervorbringe, und ist denkbar, dass dasselbe namentlich auf die Vegetation einen begünstigenden Einfluss ausübe. So viel steht jedenfalls fest, dass alle in der Atmosphäre unaufhörlich stattfindenden Vorgänge ein allgemeines Interesse haben, besonders dann, wenn sie sich auf den Sauerstoff und das Wasser beziehen, welche im irdischen Haushalte der Natur eine so weit umfassende und tiefgreifende Rolle spielen.

XLIII.

Mittheilungen über Kohlenwasserstoffe.

Von

J. Fritzsche.

(Im Auszuge aus dem Bullet. de St. Pétersbourg.)

(Fortsetzung von Bd. **105**, p. 129 resp. 150.)

8) In meinem am 28. Februar 1867 der Akademie vorgelegten Berichte (Bull. t. **11**, p. 385) habe ich bereits ausführlich des höchst merkwürdigen Verhaltens erwähnt, welches mein Körper $C_{14}H_{10}$ *) und noch ein anderer ihm sehr nahestehender Kohlenwasserstoff gegen das directe Sonnenlicht zeigen, indem aus ihren Lösungen durch Insolation krystallinische Körper von ganz anderen Eigenschaften ausgeschieden werden, welche durch blosses Schmelzen eine vollkommene Rückbildung in die Körper, aus denen sie entstanden sind, erleiden. Bis jetzt hatte ich diesen meinen neuen Körpern noch keine Namen geben wollen, bei dem steigenden Interesse aber, welches der von vielen Chemikern für das Anthracen von Dumas und Laurent gehaltene, und als solches bezeichnete Körper $C_{14}H_{10}$ in neuester Zeit durch seine künstliche Bildung erhalten hat, glaubte ich nicht länger anstehen zu dürfen, und habe gelegentlich bei der Versammlung der deutschen Naturforscher in Dresden jene beiden Körper mit den Namen *Photen* und *Phosen* belegt, wodurch sowohl ihr Verhalten gegen das Licht, als auch ihre nahe Verwandtschaft angedeutet werden sollen.

9) Photen nenne ich den schon im Jahre 1857 beschriebenen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}$, dessen Schmelzpunkt bei + 210—212° ungefähr liegt. In dem obenerwähnten Berichte habe ich zwar p. 392 gesagt, dass ich den Schmelzpunkt nicht höher als + 207° C. gefunden habe, allein später ergab sich, dass mein Thermometer unrichtig geworden war, und ich widerrufe daher diese Angabe. Den

*) C = 12; H = 1.

in jenen Berichten enthaltenen Angaben über das Photen habe ich noch folgendes hinzuzufügen.

Die violette Fluorescenz*), welche das aus Chrysogen haltenden Lösungen durch Insolation erhaltene grossblättrige Photen (Bull. t. **11**, p. 391) im gewöhnlichen zerstreuten Tageslichte ohne alle Anwendung von Apparaten so schön zeigt, ist noch kein Kriterium für seine Reinheit. Reines Photen muss nämlich nach vorsichtigem Schmelzen, wobei es auch bei möglichster Vermeidung aller Ueberhitzung nie ganz farblos erscheint, sondern stets eine schwach-gelbliche Farbe besitzt, nach dem vollständigen Erkalten vollkommen farblos werden. Dies ist aber nicht immer der Fall, sondern auch schön fluorescirendes Photen behält oft nach dem Schmelzen und Erkalten eine mehr oder weniger gelbliche Farbe. Dies findet dann statt, wenn es eine mechanische Beimengung von Paraphoten enthält, welches bei der Insolation behufs der Zerstörung der durch Chrysogen bedingten gelben Färbung der Lösungen gebildet worden war, und so gebildet, obgleich es vollkommen farblos erscheint, doch beim Schmelzen jederzeit ein gelbes Photen liefert. Aus einem solchen Photen habe ich reines Photen erhalten, wenn ich es mit einem Gemisch von Steinkohlenöl mit starkem Alkohol übergoss, dieses Gemenge nur bis 30° erhitzte und filtrirte. Dabei löst sich Photen reichlich, aber höchstens Spuren von dem ihm mechanisch aufsitzenden Paraphoten, und wenn man das beim Erkalten ausgeschiedene Photen nicht lange in der Flüssigkeit verweilen lässt, sondern bald von derselben, am besten durch Coliren durch Nesseltuch trennt, so erhält man es von der gewünschten Reinheit.

Das Auftreten der violetten Fluorescenz muss übrigens an gewisse Bedingungen geknüpft sein, denn ich erhielt, sowohl aus Lösungen als auch durch Sublimation, farblose Krystalle von reinem Photen, welche gar nicht fluorescirten. Die violette Fluorescenz ist ferner bei Kerzen-, Lampen- und

*) Dieses Namens will ich mich der Kürze halber für die in Rede stehende Erscheinung bedienen, muss es aber dahin gestellt sein lassen, ob sie damit richtig bezeichnet ist. Sie scheint mir eines eingehenden Studiums vom physikalischen Standpunkte aus nicht unwerth.

Gaslicht nicht sichtbar, bei Magnesiumlicht aber ist sie eben so schön wie bei Tageslicht. Eine der Bedingungen für das Auftreten der violetten Fluorescenz ist die vollkommene Abwesenheit jeder Spur von Chrysogen, denn auch noch so schwach dadurch gefärbtes Photen zeigt keine Spur jener Fluorescenz, während etwas stärker gelb gefärbtes eine gelbgrünliche Fluorescenz, ähnlich der des Uranglases, besitzt.

Das Photen zeigt die violette Fluorescenz nicht blos im festen, sondern auch im flüssigen, geschmolzenen Zustande. Schmilzt man ganz reines, nach dem Erkalten vollkommen farblos erscheinendes Photen in einer Probirröhre, so zeigt die noch flüssige, schwach gelblich gefärbte Masse während des Erkaltens bei auffallendem Lichte eine geringe violette Färbung; diese kann man aber bis zum tiefsten Indigoblau steigern, wenn man das geschmolzene Photen zum Kochen erhitzt und dabei so lange erhält, bis es eine braungelbe Färbung angenommen hat, und bei durchfallendem Lichte noch mit brauner Farbe durchsichtig, bei auffallendem Lichte aber braun und undurchsichtig erscheint. Sobald nun eine solche Flüssigkeit zu erstarren beginnt, was gewöhnlich vom Boden des Rohrs aus stattfindet, so tritt von dort aus eine tief-indigoblaue Färbung auf, welche sich sehr bald über die ganze mit Flüssigkeit erfüllte Fläche des Rohrs verbreitet, und erst mit dem vollständigen Erstarren verschwindet, wobei gewöhnlich ein Zeitpunkt eintritt, in dem die Masse ein dem *Lapis lazuli* ähnliches Aussehen hat. Diese ausgezeichnet schöne Erscheinung beginnt also erst bei einer bestimmten, den Erstarrungspunkt nur wenig übersteigenden Temperatur, und findet nur innerhalb enger Grenzen statt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Undurchsichtigkeit der Flüssigkeit einen grossen Theil an diesem prachtvollen Phänomen hat*). Das diese

*) Beim Erstarren von geschmolzenem, durch Chrysogen gelbgefärbten Photen, welches eine braungelbe Flüssigkeit darstellt, findet vom Boden des Rohrs aus eine schnell an den Wänden sich weiter verbreitende Bildung von schön grasgrün erscheinenden, eisblumenartigen Krystallen statt. Diese Farbe beruht aber auf einer Täuschung, welche durch die hinter den Krystallen befindliche Flüssigkeit hervorgebracht wird, denn wenn man durch Neigung des Rohrs die Flüssigkeit hinter

Erscheinung in ihrer vollen Schönheit zeigende Photen hat nach dem Erstarren eine dunkle Farbe, zeigt aber auch dann noch deutlich einen blauen Reflex; durch das Mikroskop erkennt man, dass darin hier und da braun gefärbte Stellen als Streifen oder Adern vorhanden sind, welche jedenfalls durch die zuletzt erstarrte dunklere Flüssigkeit entstanden sind. Mit Lösungsmitteln giebt dieses Photen bräunlich gefärbte Lösungen, und auch das auskrystallisirte Photen hatte eine bräunliche Färbung und zeigte keine Fluorescenz.

Aus dem oben angeführten Verhalten schien mir hervorzugehen, dass wohl auch das Chrysogen eine ähnliche Einwirkung durch das Licht erleide, wie Photen und Phosen, und eben so wie diese beiden Körper in einen Parakörper umgewandelt werde, welcher mit dem Paraphoten zugleich niederfiele und ihm hartnäckig anhinge, indem es auch durch Umkrystallisiren mir nicht gelang, aus solchem Paraphoten ein nach dem Schmelzen farbloses Photen zu erhalten. Um über diese schon früher ausgesprochene Vermuthung ins Reine zu kommen, habe ich den bereits einmal angestellten Versuch (Bull. 9, p. 418) wiederholt und reines Chrysogen, in Steinkohlenöl gelöst, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Auch diesmal erhielt ich eine kleine Menge eines farblosen, in sternförmig vereinigten flachen Nadeln krystallisirten Körpers; als ich aber diesen in einer Glasröhre in einem Schwefelsäurebade erhitzte, fand ich, dass er schon bei + 140° C. zu einer orangegelben, beim Erkalten festwerdenden Masse schmolz. Durch Auflösen in einem Tropfen Steinkohlenöl konnte ich in dieser Substanz kein Chrysogen nachweisen, welches übrigens einen weit über 140° liegenden Schmelzpunkt besitzt; als ich aber in das enge Glasrohr, welches den bei + 140° geschmolzenen Körper enthielt, etwas ganz farbloses reines Photen brachte, und nun im Schwefelsäurebade bis gegen + 300° C. erhitzte, sublimirte

der erstarrten Masse entfernt, so erscheint diese sogleich mit der ihr eigenthümlichen gelben Farbe. Dass Fluorescenz die Ursache dieser Täuschung ist, unterliegt wohl keinem Zweifel, und ich beobachtete auch in der That zuweilen eine, wenn auch nur momentane grüne Farbe der Flüssigkeit unmittelbar vor dem Auftreten der grünen Krystalle.

von der geschmolzenen Masse aus ein gelber Körper, welcher vollkommen das Ansehen eines durch Chrysogen gefärbten Photens besass, während eine kohlige Masse im unteren Theile des Glasrohrs zurückblieb. Als ich ferner in geschmolzenes Photen etwas von dem farblosen, durch Insolation aus dem Chrysogen erhaltenen Körper eintrug, erhielt ich ebenfalls eine gelbe, fluorescirende Masse, welche jener sublimirten ganz ähnlich war, und durch Auflösen gelblich gefärbte Photenkrystalle gab. Solche Krystalle erhielt ich auch beim Auflösen des bei + 140° geschmolzenen Körpers in einer Photenlösung beim Verdampfen auf einer Glasplatte. Als ich die farblose, bei + 140° geschmolzene Masse im Schwefelsäurebade für sich höher erhitzte, nahm sie schon unter + 200° C. eine schwarzbraune Farbe an, gab aber auch jetzt beim blossen Behandeln mit Lösungsmitteln keinen Chrysogengehalt zu erkennen. Wurde aber dem bei + 200° C. schwarzbraun gewordenen Körper nun ebenfalls etwas reinstes Photen zugesetzt und im Schwefelsäurebade wie oben erhitzt, so bildete sich auch hier ein grüngelbes Sublimat. Endlich wurde nun der farblose Körper einerseits, und reines Chrysogen andererseits in dünnen Röhren im Schwefelsäurebade bis gegen + 300° C. erhitzt und dabei eine wesentliche Verschiedenheit beider Körper beobachtet. Der farblose schmolz wie früher und ging vom orangefarbenen in eine schwarzbraune Masse über, von der sich nichts sublimirte, während sich in dem Rohre mit dem Chrysogen, welches noch keine vollständige Schmelzung erlitten hatte, ein schöner krystallinischer Anflug von orangefarbenem Chrysogen in dem aus der Schwefelsäure herausragenden Theile gebildet hatte. Demzufolge kann der durch das Licht aus dem Chrysogen entstandene farblose Körper nicht einfach als Parachrysogen betrachtet werden, sondern er muss das Product eines complicirteren Processes sein. Dies ergiebt sich auch aus dem Verhalten der Lösung, aus welcher sich der farblose Körper abgesetzt hatte, denn dieser gab beim Verdunsten auf einer Glasplatte krystallinische Producte, deren eins mit Oxybinitrophoten eine in dunklen Prismen krystallisirende Verbindung gab, welche von der des Chryso-

gens sowohl, als von denen aller anderen mir bekannten derartigen Verbindungen bestimmt verschieden war. Jedenfalls bietet das Verhalten des Chrysogens gegen das Licht ein grosses Interesse dar, und ich werde mich bemühen, weitere Aufklärungen darüber zu erhalten.

10) *Oxybinitrophoten* ist der Name, welcher der Zusammensetzung des bisher als mein Reactif bezeichneten Körpers entspricht und mit welchem ich ihn fortan bezeichnen werde. Er giebt bekanntlich mit einer ganzen Reihe von festen Kohlenwasserstoffen verschiedener Abstammung Verbindungen, welche sich durch lebhafte Farben auszeichnen, und dadurch sowohl als auch durch ihre verschiedenen Krystallformen ein unschätzbares Mittel zur Erkennung und Unterscheidung dieser Körper an die Hand geben. Auf diese Verbindungen, welche ich theilweise bereits aufgezählt habe, werde ich noch oft zurückzukommen Gelegenheit haben.

11) Phosen nenne ich einen Kohlenwasserstoff, dessen Schmelzpunkt ungefähr bei + 193° C. liegt, und welcher gleich dem Photen das merkwürdige Verhalten zeigt, durch die Einwirkung des Sonnenlichts auf seine Lösungen in einen mit ganz anderen Eigenschaften begabten Körper verwandelt zu werden, in Paraphosen nämlich, welches durch blosses Erhitzen bis zum Schmelzen wieder in Phosen mit allen seinen früheren Eigenschaften zurückgebildet wird. Trotz jahrelanger Beschäftigung mit diesem Körper und zahlloser mit ihm angestellter Versuche bin ich zwar auch jetzt noch nicht im Stande, eine genaue Charakteristik desselben zu geben, weil ich noch nicht sicher bin, ob es mir gelungen ist, ein von Photen vollkommen freies Phosen zu erhalten; nichtsdestoweniger kann aber kein Zweifel obwalten, dass ein solcher, vom Photen bestimmt verschiedener Kohlenwasserstoff existirt.

Das Phosen ist in den Mutterlaugen enthalten, welche ich bei der Darstellung des Photens (Bull. t. 9, p. 392) erhielt, und welche beim fractionirten Abdestilliren des als Lösungsmittel angewendeten Steinkohlenöls Producte von sehr verschiedenen Schmelzpunkten zwischen + 210 und + 190° C. lieferten. Durch fortgesetztes Wiederauflösen und

fractionirtes Abdestilliren, so wie auch durch fractionirtes Abfiltriren der ausgeschiedenen Körper vor dem vollständigen Erkalten der Lösungen, gelingt es, Körper von + 193° C. Schmelzpunkt zu erhalten, und diese bestehen vorzugsweise aus Phosen. Zur weiteren Reinigung löste ich diese letzteren in 95procentigem Alkohol auf und erhielt dabei Flüssigkeiten, welche beim Erkalten blättrige Krystallisationen gaben, deren Ausscheidung zwar auch, wie beim Photen, vom Boden aus begann, bald aber auch in der Mitte der Flüssigkeit stattfand, und sie dann gewöhnlich bald, während sie noch ziemlich warm war, ganz erfüllte. Diese erste Ausscheidung erwies sich bei der Betrachtung durch die Lupe gewöhnlich als gleichförmige, gewundene, höchst dünne Blättchen, bei weiterem Erkalten der Flüssigkeit aber, selbst in vollkommener Ruhe, wurden diese Blättchen mit anderen kleineren, gewöhnlich zu Gruppen vereinigten Blättchen besetzt, und ich erhielt fast immer Krystallisationen, welche unter dem Mikroskop ungleichförmig erschienen, und ganz das Ansehen eines Gemenges von wenigstens zwei zusammenkrystallisirten Substanzen hatten. Erwärmt man eine solche erkaltete Flüssigkeit mit der krystallinischen Ausscheidung ganz allmählich in einem Wasserbade, so lösen sich die zuerst ausgeschiedenen, höchst feinen Blättchen gewöhnlich zuerst wieder auf, und man kann dann eine sich in der Flüssigkeit zu Boden setzende, ein körniges Ansehen habende Krystallisation auf einem Filter sammeln. Die sich zuerst ausscheidenden Blättchen dagegen kann man getrennt erhalten, wenn man, so lange sie noch ein gleichförmiges Aussehen haben, die noch warme Flüssigkeit durch Nesseltuch seihet und das darauf zurückgebliebene auspresst, wobei es zu einem überaus kleinen Volumen zusammenschrumpft. Behandelt man die durch Erwärmen wieder klar gemachte Flüssigkeit wiederholt auf gleiche Weise, bis endlich beim Erkalten nichts mehr sich ausscheidet, und dann auch die Mutterlauge durch fractionirte Abdestillation und Ausscheidung, so erhält man vielerlei einander sehr ähnliche, aber doch verschiedene Producte. Durch unzählige solche Krystallisationen hatte ich auf diese Weise schon lange vor der Entdeckung des Oxy-

binitrophotens eine grosse Menge von Producten in meistens nur kleinen Mengen erhalten, welche ich der Behandlung mit Pikrinsäure unter Mithülfe verschiedener Lösungsmittel unterwarf, in der Hoffnung, dadurch eine scharfe Trennung der verschiedenen, darin allerhand Anzeichen zufolge vermutheten Körper zu erreichen. Dass mir dies trotz vielen darauf verwendeten Fleisses nicht gelungen ist, habe ich bereits 1862 (Compt. rend., séance du 28 avril) und auch später noch einmal (Bull. t. 9, p. 207) ausgesprochen, hielt es aber für überflüssig, die Einzelnheiten dieser Arbeit zu veröffentlichen. Erst mit Hülfe des Oxybinitrophotens ist es mir gelungen, durch Darstellung verschieden gefärbter und krystallisirender Verbindungen desselben die Existenz von fünf Körpern von hohem Schmelzpunkte, und eines sechsten, dessen Schmelzpunkt unter dem Kochpunkt des Wassers liegt, in meinem Rohmateriale mit Bestimmtheit nachzuweisen.

Nach dieser Abschweifung zum Phosen zurückkehrend, kann ich als sicheres Mittel, es von den begleitenden Körpern, Photen ausgenommen, zu trennen, nur seine Umwandlung in Paraphosen und nachherige Regeneration durch Schmelzen empfehlen. Man setzt zu diesem Behufe Lösungen der ungefähr bei + 193° C. schmelzenden, auf die oben angegebene Weise erhaltenen Körper in Steinkohlenöl, Alkohol oder auch Aether, welche bei der gewöhnlichen Temperatur damit gesättigt sind, dem directen Sonnenlichte aus und wartet die Ausscheidung des unlöslichen Parakörpers ab, welche je nach der Intensität des Sonnenlichts sich schneller oder langsamer einstellt und längere Zeit fortfährt, bis der grösste Theil des Phosens in den Parakörper übergeführt ist *). Durch Filtriren und Auswaschen trennt man den mehr oder weniger krystallinischen Niederschlag von aller Mutterlauge und erhitzt ihn nach dem Trocknen zum Schmelzen. Das Paraphosen bedarf, ganz ebenso wie das Paraphoten,

*) Vollkommen scheint diese Ueberführung nicht stattzufinden und bei einem zu kleinen Phosengehalte der Flüssigkeit nicht mehr vor sich zu gehen, ausserdem aber bilden sich beim Zutritte der Luft zu den Lösungen Oxydationsproducte, welche die anfangs farblosen Flüssigkeiten mehr oder weniger bräunen.



zum Schmelzen einer höheren Temperatur, als das Phosen selbst, und deshalb hört man beim Beginn des Schmelzens gewöhnlich ein Geräusch, welches dadurch entsteht, dass das gebildete Phosen durch die überhitzten Wände des Gefässes ins Kochen geräth und sich verflüchtigt.

Der so gewonnene Kohlenwasserstoff zeigte mir den bereits oben angeführten Schmelzpunkt von + 193° C. ungefähr, und besitzt in geschmolzenem Zustande eine ganz ähnliche tiefblaue Fluorescenz, wie ich sie beim Photen beschrieben habe. Auch die aus Steinkohlenöl krystallisirten flachen Blätter fluoresciren violett, allein in diesem Zustande fand ich sie dem Photen nachstehend. Eben so zeigen die Krystallisationen aus Alkohol unter gewissen Umständen eine violette Fluorescenz, da diese aber, wie ich schon früher angegeben habe, sich auch noch bei anderen festen Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers findet (Bull. t. **11**, p. 391), so verliert diese Erscheinung an ihrer Wichtigkeit als Unterscheidungsmittel.

Das Phosen ist in den angegebenen Lösungsmitteln viel leichter löslich als das Photen, worüber ich später genauere Angaben mitzutheilen mir vorbehalte; dagegen ist seine Verbindung mit Oxybinitrophoten schwerer löslich, namentlich in Steinkohlenöl. Davon kann man sich sehr leicht schon dadurch überzeugen, dass man unter dem Mikroskop beide Körper mit einem Tropfen einer Lösung von Oxybinitrophoten zusammenbringt, wobei das Photen gewöhnlich erst nach einiger Zeit, das Phosen aber augenblicklich Krystalle der Verbindung giebt. Die Phosenverbindung besitzt eine dunklere Farbe als die Photenverbindung und während diese letztere bei durchfallendem Lichte eine rothviolette Farbe zeigt, erscheint die Phosenverbindung rothbraun. Zur Bestimmung der Krystallform beider Verbindungen hatte sich bei Gelegenheit der Naturforscher-Versammlung in Dresden Herr Dr. P. Groth freundlichst erboten, und aus den mir mitgetheilten Resultaten seiner Untersuchung geht hervor, dass die Verbindungen isomorph sind. Die Details seiner Untersuchungen folgen weiter unten.

Ueber die Zusammensetzung des Phosens sind die Unter-

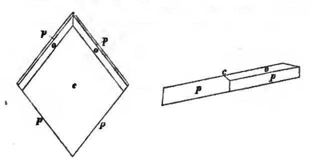
suchungen noch nicht geschlossen, es ist aber sehr wahrscheinlich, dass es mit dem Photen eine gleiche Zusammensetzung hat, und dass auch ihm die Formel $C_{14}H_{10}$ zukommt. Gegen Salpetersäure verhält sich das Phosen dem Photen ganz ähnlich und giebt damit einen dem Oxybinitrophoten entsprechenden Körper, den ich, obgleich ich ihn noch nicht analysirt habe, nicht anstehe, als *Oxybinitrophosen* zu bezeichnen. Er bildet sich zwar auch bei Anwendung von Säure von der beim Photen angegebenen Concentration, allein die Bildung ging besser von Statten, wenn ich das Verhältniss der Säure zum Wasser statt 1 zu 5, hier 1 zu 10 nahm. Die Verbindungen, welche das Oxybinitrophosen mit Kohlenwasserstoffen eingeht, haben die grösste Aehnlichkeit mit denen des Oxybinitrophoten, beide Reihen bedürfen aber noch einer genauen Vergleichung untereinander, welche bisher aus Mangel an Material nicht vorgenommen werden konnte. Auch die Reactionen des Oxybinitrophotens auf gemischte Kohlenwasserstoffe, worüber mir schon manche Erfahrungen, vorliegen, erfordern noch ein genaues Studium, dem ich fortwährend meine Aufmerksamkeit schenke.

12) Ueber die Krystallformen der Verbindungen von Photen und Phosen mit Oxybinitrophoten von Dr. P. Groth.

a) Photen und Oxybinitrophoten. Krystallform monoklinoëdrisch. Verhältniss der verticalen, klinodiagonalen und orthodiagonalen Axen

$$a : b : c = 0{,}9049 : 1 : 0{,}7477.$$
$$C = 81^0\ 5'.$$

Die Krystalle sind dünne, durchscheinende dunkelrothe Blättchen von rhombischer Gestalt, ausgedehnt nach der basischen Endfläche *c*; an den Seiten sind äusserst schmal die Flächen des Grundprisma *pp*, auf deren scharfe Kanten die schiefe Endfläche gerade aufgesetzt ist, und der hinteren (positiven) Hemipyramide *oo*. Die Flächen sind sämmtlich glänzend, aber wegen ihrer ausserordentlich geringen Grösse können die Messungen einiger derselben nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen. Die Substanz ist sehr vollkommen spaltbar nach dem Prisma *p*, weshalb die Blätt-



chen sehr leicht nach diesen Richtungen, so wie nach *c*, zerbröckeln.

Die wichtigsten Kantenwinkel sind die folgenden, wobei die mit * bezeichneten der Rechnung zu Grunde gelegt sind.

	Berechnet	Beobachtet
p : p an b		* 74° 15′
„ c	105° 45′	
p : c	95° 22′	95° 35′ ungefähr
p : o	144° 41′	144° 15′
o : o (Kante Z)		* 92° 7′
o : c		* 119° 57′

Optische Untersuchung. Die Substanz besitzt ziemlich starke Doppelbrechung. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene, der Winkel derselben ist sehr gross, da die eine derselben fast in der Endfläche c, die andere ziemlich normal zu derselben steht. Die letztere sieht man unmittelbar, wenn man eines der dünnen Blättchen unter das Polarisationsmikroskop legt. Die Krystalle lassen fast nur rothes Licht durch. Der Strich ist dunkelroth.

b) Phosen und Binitrophoten. Isomorph mit der Photenverbindung. Monoklinoëdrisch. Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,901 : 1 : 0,744.$$
$$C = 79^{0}\ 45'.$$

Die Krystalle haben dieselbe Form wie die vorigen, sind jedoch meist noch dünner, weshalb es seltener möglich ist, die seitlichen Flächen der nach der Basis ausgedehnten rhombischen Blättchen zu messen. Zudem ist die Mehrzahl nach zwei parallelen Seiten in ganz scharfe Kanten zugerundet, und zeigt also nur zwei gegenüberliegende Flächen des

Prisma p ausgebildet. *o* kommt ebenso vor, wie bei der Photenverbindung. Die Spaltbarkeit ist ebenfalls dieselbe. Zuweilen finden sich Blättchen, wie die ersten nach der Basis tafelartig, von einem viel spitzeren Prisma begrenzt, dessen Ableitungszahl sich indess nicht feststellen liess. Die Messungen sind sehr wenig genau, wie die Abweichungen der an mehreren Krystallen gefundenen Werthe zeigen.

	Berechnet	Beobachtet
p : p an b		* 74° 12′ (74° 12′ — 77° 20′)
„ c	105° 48′	
p : c		* 96° 10′ (96° 10′ — 98° 30′)
o : o (Kante Z)	91° 30′	(92 — 94°)
o : c		* 119° 30′

Der Strich ist rothbraun.

13) Von meinem verehrten Freunde **Limpricht** hatte ich mir, wie ich gelegentlich (Bull. t. **12**, p. 154) angeführt habe, eine Probe seines künstlich dargestellten *Anthracen* in der Absicht erbeten, zu untersuchen, ob dasselbe nnr aus einem Kohlenwasserstoff bestehe, oder ob mehr als einer darin enthalten sei. Durch Gewährung meiner Bitte in den Stand gesetzt, diese Untersuchung auszuführen, habe ich gefunden, dass der mir überschickte Körper aus Photen, mit einer geringen Beimengung von Phosen bestand. Durch Behandeln mit Aether auf einer Glasplatte (Bull. t. **11**, p. 387) erhielt ich keine ausgebildeten Krystalle, wie sie das reine Photen stets liefert, sondern es bildete sich ein ziemlich undurchsichtiger, nur geringe Zeichen von Krystallisation besitzender Wulst, welchen ich als charakteristisch für einen Gehalt von Phosen gefunden habe. Durch Auswaschen des Körpers auf einem sehr kleinen Filter mit einem sehr feinen Strahle Aethers, aus einer Spritzflasche und freiwilliges Verdunsten der nur wenige Gramme betragenden Flüssigkeit an einem dunklen Orte, erhielt ich einen Rückstand, welcher die Anwesenheit von Phosen noch deutlicher zu erkennen gab. Dasselbe Resultat hat mir die Untersuchung des Anthracens ergeben, welches die Herren **Gräbe** und **Liebermann** aus Alizarin dargestellt haben, und von dem mir auf meine Bitte bereitwilligst eine Probe übersendet worden war. Endlich muss ich noch erwähnen, dass ich im Herbste 1867 auf meine

Bitte auch von Herrn Berthelot eine Probe Anthracen erhalten hatte, welche ein feines, lockeres, durch Sublimation erhaltenes Pulver darstellte und sich bei der Untersuchung als reines Photen erwies. Dies ändert aber nichts an dem Urtheile, welches ich über das Anthracen des Hrn. Berthelot (Bull. t. **12**, p. 152) abgegeben habe, und gerade dass Herr Berthelot in seiner Antwort (Bull. de la soc. chim., octobre 1867, p. 225) anführt, es sei genügend gewesen, seinen Körper einmal aus Alkohol umzukrystallisiren, um einen Kohlenwasserstoff zu bekommen, welcher rothviolette Lamellen ohne irgend eine Beimengung lieferte, spricht für die Unreinheit des Präparats, welches er mir als Anthracen vorgelegt hatte, und welches mit Oxybinitrophoten blaue Lamellen gab, die zu charakteristisch für meinen bei 235° schmelzenden Körper sind, als dass ich sie hätte verkennen können. Warum hat Hr. Berthelot, der ja im Besitze meines Reactifs und meiner Körper war, diese Reinigung nicht vorgenommen, ehe er die von mir citirten Zeilen im Aprilheft des Bull. p. 288 niederschrieb?

14) *Oxyphoten* nenne ich einen Körper, welchen ich als Nebenproduct bei der Darstellung des Oxybinitrophotens erhalten habe und welcher identisch ist mit dem von Anderson beschriebenen und analysirten *Oxanthracen*, aber auch identisch mit dem von Laurent schon 1835 unter dem Namen *Paranaphtalèse* beschriebenen und analysirten Körper, denn die schon damals von Laurent erhaltenen Zahlen (Ann. de Chim. et de Ph. **60**, 222) stimmen sehr gut zu der Formel $C_{14}H_8O_2$.

		Ber.	Laurent		Gef.	Anderson	
C_{14}	168	80,77	80,6	81,0	80,19	80,77	80,63
H_8	8	3,85	3,6	3,6	3,99	3,92	3,99
O_2	32	15,38	15,8	15,4	15,82	15,31	15,38
	208	100,00	100,0	160,0	100,00	100,00	100,00

Wenn Laurent später (Ann. de Chim. et de Ph. **72**, 424) andere Zahlen bei der Analyse erhielt, so ist dies wohl durch die veränderte Darstellungsmethode zu erklären, und vielleicht auch aus dem Wunsche hervorgegangen, die Zahlen mit der für das Paranaphtalin aufgestellten Formel im Ein-

klange zu sehen. Jedenfalls ist es keinem Zweifel unterworfen, dass Laurent 1835 das reine Oxyphoten in den Händen gehabt hat.

Die Gewinnung des Oxyphotens ist schon theilweise bei der Darstellung des Oxybinitrophotens angeführt worden (Bull. t. **13**, p. 144); das dabei erhaltene Rohproduct enthält 50 p.C. und mehr davon, und man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Steinkohlenöl, worin es in der Wärme viel leichter löslich ist, als bei der gewöhnlichen Temperatur. Das ihm etwa noch beigemengte Oxybinitrophoten bleibt selbst bei nicht unbedeutender Menge noch in der Lösung, wenn das Oxyphoten schon auskrystallisirt ist, und setzt sich erst später ab. So dargestellt hat es eine hellbraune Farbe, kann aber durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure farblos erhalten werden.

Eine andere, sehr expeditive Darstellung des Oxyphotens ist die folgende. Man bereitet sich heisse Lösungen von Photen einerseits und von Chromsäure andererseits in krystallisirender Essigsäure, und setzt von letzterer Lösung so lange zu ersterer hinzu, als noch eine Reduction der Chromsäure stattfindet; hierbei entsteht fast augenblicklich ein Niederschlag von nadelförmigem Oxyphoten, welchen man auf einem Filter sammelt, mit Wasser auswäscht und das getrocknete Product aus Steinkohlenöl umkrystallisirt, wodurch man es in farblosen Nadeln erhält.

Endlich bidet sich das Oxyphoten auch durch allmähliche freiwillige Oxydation beim langen Stehen der Lösungen von Photen, bei Zutritt der Luft in Gefässen mit engen Oeffnungen, wobei es sich gewöhnlich in spiessigen Krystallen von gelbbrauner Farbe auf dem Boden der Gefässe absetzt.

So indifferent auch das Oxyphoten gegen Salpetersäure sich verhält, da es sich auch durch Kochen damit nicht verändert, sondern nur etwas gelöst, beim Erkalten aber unverändert wieder abgeschieden wird, so ist es mir doch gelungen, es zu nitriren. Seine Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure, welche auch Laurent schon bekannt war, hat mir dazu das Mittel an die Hand gegeben, denn auf eine

solche Lösung wirkt Salpetersäure sehr energisch ein. Löst man einen Theil Oxyphoten in 100 Th. englischer Schwefelsäure auf, so erhält man je nach der Reinheit des Oxyphotens eine gelbbraune, mehr oder weniger dunkel gefärbte Lösung. Setzt man nun zu dieser Lösung allmählich 10 Th. Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. hinzu, so findet eine bedeutende Erwärmung der Flüssigkeit statt, und bald sicht man die Farbe derselben heller werden, bis sie in ein helles Gelb übergegangen ist, worauf allmählich die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt und ein hellgelber Körper in mikroskopischen Krystallen sich ausscheidet. Man lässt nun erkalten und bringt dann die Flüssigkeit mit dem in ihr schwimmenden Niederschlage auf einen Trichter, in welchem auf einer Schicht von grobem Sande eine Lage Asbest ausgebreitet ist, welche den Niederschlag zurückhält und nur das klare Säuregemisch durchlässt. Verdünnt man nun diese saure Flüssigkeit mit Wasser, so entsteht dadurch ein gelblicher Niederschlag, welcher nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen eine röthlichgelbe, zusammengebakene Masse bildet. Diese mehr als 30 p.C. vom angewendeten Oxyphoten betragende Masse löst sich grösstentheils in Steinkohlenöl, und diese Lösung enthält einen Körper, welcher gleich dem Oxybinitrophoten die Eigenschaft besitzt, mit Kohlenwasserstoffen verschieden gefärbte krystallinische Verbindungen zu geben. Ich muss mich jetzt auf diese Angabe beschränken, werde aber später weitere Mittheilungen über diesen Körper und seine Verbindungen machen. Der auf dem Asbestfilter zurückgebliebene Körper hat eine schwefelgelbe Farbe und zeichnet sich durch seine ausserordentliche Schwerlöslichkeit aus. Er betrug eben so viel oder selbst etwas mehr als das angewendete Oxyphoten, und gab nach dem vollkommenen Auswaschen mit Wasser und Trocknen, beim Kochen mit Steinkohlenöl rothgelbe Lösungen, aus welchen sich beim Erkalten und Stehen geringe Mengen kleiner, gut ausgebildeter, an den Wänden der Gefässe festsitzender Krystalle ausschieden. Durch Behandeln mit Zink und Essigsäure giebt dieser Körper dunkelrothe Lösungen, und es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, dass er ein Nitrokörper ist.

Vom Oxyphoten habe ich nur noch vorläufig eines Versuches zu erwähnen, in welchem mir dasselbe beim Behandeln mit Zinkstaub in der Hitze neben unverändertem Oxyphoten erhebliche Mengen von Photen gegeben hat.

15) Das Verhalten der Salpetersäure gegen eine Lösung des Oxyphotens in Schwefelsäure hat mich veranlasst, einen anderen Körper ebenso zu behandeln, welchen ich aus dem schon oft erwähnten, bei + 235° C. ungefähr schmelzenden Körper durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure ganz in der, bei der Darstellung des Oxybinitrophotens befolgten Weise erhalten hatte. Dieser, auch in Steinkohlenöl nur sehr wenig lösliche Körper, welcher mit Kohlenwasserstoffen keinerlei Verbindungen einzugehen scheint, löste sich leicht mit dunkler Farbe in englischer Schwefelsäure, ohne auch beim Erwärmen schweflige Säure zu entwickeln; in dieser Lösung aber brachte Salpetersäure eine sich sogleich durch Veränderung der Farbe manifestirende Wirkung hervor, ohne dass jedoch irgend eine Ausscheidung stattfand. Durch Eingiessen der erkalteten Flüssigkeit in Wasser entstand ein copiöser, flockiger Niederschlag von dunkler Farbe, und dieser gab nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen eine dunkel gefärbte, amorphe Masse, welche sich grösstentheils in Steinkohlenöl löste und einen in Krystallen zu erhaltenden Körper enthielt, der mit vielen Kohlenwasserstoffen, sogar mit dem gegen Oxybinitrophoten indifferenten Naphtalin, gelbgefärbte, meist nadelförmige Verbindungen giebt. Weitere Mittheilungen darüber behalte ich mir vor.

16) Herr Mag. Wahlforss hat in der Sitzung der hiesigen chemischen Gesellschaft vom 5. December 1868 Mittheilungen über einen aus Reten, durch Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhaltenen Körper gemacht, welcher in orangefarbenen Nadeln krystallisirt, der Formel $C_{16}H_{14}O_2$ entspricht und *Dioxyretisten* genannt worden ist. Die Eigenschaft, welche dieser Körper mit dem Oxyphoten gemein hat, sich in concentrirter Schwefelsäure zu lösen und daraus durch Wasser unverändert wieder abgeschieden zu werden, machte es mir wünschenswerth, ihn ebenso zu behandeln, wie das Oxyphoten, um so mehr, als sowohl meine,

als auch Hrn. Wahlforss' Bemühungen, durch directe Behandlung des Retens mit Salpetersäure zur Untersuchung geeignete Nitroproducte zu erhalten, erfolglos geblieben waren. Durch Hrn. Wahlforss' Güte mit Material versehen, habe ich diesen Versuch ausführen können. 1 Th. Dioxyretisten wurde in 100 Th. englischer Schwefelsäure gelöst, und der dunkelgelb grünen Lösung 10 Th. Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. zugesetzt; dabei ging die Farbe der Flüssigkeit unter bedeutender Erwärmung sofort in eine dunkelgelbe über, setzte aber auch beim Erkalten nichts festes ab, und gab beim Eingiessen in Wasser einen flockigen, bräunlichgefärbten Niederschlag, welcher nach dem Trocknen gegen 20 p.C. mehr betrug, als das angewendete Dioxyretisten. Der so erhaltene Körper wurde in Steinkohlenöl gelöst, und diese Lösung mit Kohlenwasserstoffen zusammengebracht. Photen und Phosen gaben mir damit bis jetzt keine krystallinischen Verbindungen, dagegen giebt mein bei + 235° C. schmelzender Körper sehr leicht eine charakteristische, in dunklen, fast schwarz erscheinenden nadelförmigen Prismen krystallisirende Verbindung, und auch noch zwei andere Körper aus dem Steinkohlentheere geben krystallinische Verbindungen, welche aber ausserordentlich leicht löslich sind. Den in diesen Verbindungen enthaltenen Nitrokörper habe ich bis jetzt noch nicht isoliren können; dazu bedarf es grösserer Mengen von Material, als mir zu Gebote standen.

17) Schon vor einer Reihe von Jahren hatte ich die Beobachtung gemacht, dass aus geschmolzenem Photen während des Erstarrens ein Aufsteigen von Gasblasen stattfindet, und als ich dies bei der Naturforscher-Versammlung in Giessen (1864) erzählte, wurde ich darauf aufmerksam gemacht, dass H. Kopp schon 1855 beim Naphtalin ein gleiches Verhalten beobachtet habe (Ann. d. Chem. u. Pharm. **95**, 330). Seitdem hat Dr. H. Vohl beim Erkalten einer Menge von mehreren Pfunden Naphtalin eine so starke Gasentwicklung beobachtet (dies. Journ. **102**, 30), dass die Masse ins Sieden zu gerathen schien, und gefunden, dass das von Naphtalin absorbirte Gas fast 50 p.C. Sauerstoff enthielt. Ich hatte

schon lange die Erscheinung weiter verfolgt und gefunden, dass die aus meinem geschmolzenen Körper sich entwickelnden Gasblasen nur einen Theil der überhaupt beim Erstarren sich ausscheidenden ausmachten, indem ein grosser Theil derselben zwischen den in der erstarrenden Masse sich bildenden Krystallen sitzen bleibt. Dass dies der Fall ist, kann man schon durch die Lupe deutlich sehen, und wenn man eine im Erstarren begriffene Masse dann wieder vorsichtig erhitzt, wenn die Oberfläche noch flüssig ist, also von einem mechanischen Eindringen von Luft in durch Zusammenziehung entstandene Hohlräume nicht die Rede sein kann, so sieht man während des Schmelzens eine grosse Menge von Gasblasen aufsteigen, welche als solche in dem erstarrten Theile der Substanz vorhanden waren. Man kann das Schmelzen und Erkaltenlassen beliebig oft unmittelbar hintereinander wiederholen, ohne eine bedeutende Abnahme der Gasentwicklung eintreten zu sehen, und da der Grund dieser Erscheinung nur auf einem grossen Gehalte an aus der atmosphärischen Luft absorbirten Sauerstoff und Stickstoff beruhen kann, so müssen die Körper, welche dieses Verhalten zeigen, ein ausserordentlich starkes Absorptionsvermögen besitzen, weil ihnen ja, wenn man den Versuch in Probirröhren anstellt, nur sehr kurze Zeit zwischen dem Aufhören des Erhitzens und dem Beginnen des Erstarrens gegeben ist. Das Aufsteigen der Gasblasen kann man übrigens nicht blos sehen, sondern auch hören, und wenn die Wände des Rohrs, in dem man den Versuch anstellt, auch schon mit erstarrter Substanz überzogen sind, so dass man nichts mehr durch sie hindurchsehen kann, so hat man nur die Oeffnung des Rohrs an das Ohr zu halten, um noch sehr deutlich das Geräusch von auf der Oberfläche der noch flüssigen Masse zerplatzenden Gasbläschen zu hören.

Das Interesse, welches mir diese Erscheinung darbot, hat mich veranlasst, auch andere Körper während des Erstarrens zu beobachten, und ich habe gefunden, dass, wie es vorauszusehen war, die Ausscheidung von Gasblasen beim Erstarren geschmolzener Körper eine sehr allgemeine Erscheinung und nichts als ein Corollar der Ausscheidung von

Luftblasen beim Gefrieren des Wassers ist. Dabei zeigen aber manche Körper Eigenthümlichkeiten, über welche ich gelegentlich eine besondere Mittheilung zu machen mir vorbehalte.

18) Bei dem Umkrystallisiren von Paraphosen aus Steinkohlenöl sowohl als auch bei der Bildung dieses Körpers durch Insolation von Auflösungen phosenhaltiger Kohlenwasserstoffe in Steinkohlenöl hatte ich kleine, rhombische Tafeln bildende Krystalle erhalten, welche beim Uebergiessen mit Aether oder Alkohol sehr bald ihre Durchsichtigkeit verloren. Schon mit blossen Augen war dies durch das porcellanartige Ansehen zu erkennen, welches die Krystalle alsbald annahmen, noch deutlicher aber trat es unter dem Mikroskop hervor. Durch Erhitzen der Krystalle in einer Probirröhre ergab sich sofort, dass sie einen ölartigen Kohlenwasserstoff enthielten, und diesen suchte ich nun quantitativ zu bestimmen. Dazu leitete ich über das in einem horizontalen Rohre bis + 150° C. erhitzte Krystallpulver einen Luftstrom, und liess die entweichenden Oeldämpfe in einer stark abgekühlten Vorlage sich verdichten, wodurch gegen 22 p.C. eines Oels erhalten wurden, welches bei einer nur wenige Grade unter 0° liegenden Temperatur vollständig erstarrte, bei + 133° C. ungefähr kochte und sich durch einen angenehmen, an Anis erinnernden Geruch auszeichnete. Nimmt man, auf den Kochpunkt gestützt, an, das Oel habe die Zusammensetzung des Xylols, so stimmen die erhaltenen Zahlen sehr nahe zu einer Formel, welche 2 Mol. Phosen auf 1 Mol. Xylol enthält, und welche nahe an 23 p.C. Xylol verlangt. Daraus könnte man wieder vielleicht den Schluss ziehen, dass bei dem Uebergange von Phosen in Paraphosen 2 Mol. des ersteren zu 1 Mol. des letzteren sich verdichten, alles dies sind aber nur Vermuthungen, über deren Zulässigkeit erst weitere Versuche entscheiden können.

Bei meinen bisherigen Versuchen über die Darstellung dieser Verbindung, welche nur in kleinem Maassstabe angestellt worden waren, fand ich, dass sie sich nicht mit jedem Steinkohlenöle bildet, und dass man nicht aus allen Mengen der Verbindung ein so leicht erstarrendes Oel erhält. Wenn

ich mich aber des mit Hülfe von Pikrinsäure aus dem Steinkohlenöle abgeschiedenen leichten Oels (s. §. 6. Bull. 18, 154 ff.) bediente, erhielt ich stets Verbindungen, welche leicht erstarrendes Oel enthielten, und durch jenes, selbst bei – 20° C. nicht erstarrende Oel gelang es mir auch, eine Verbindung des erstarrenden Oels mit Paraphoten zu erhalten. Da mir einige Kilo jenes Oels zu Gebote stehen, hoffe ich bald genauere Mittheilungen über diesen Gegenstand machen zu können.

(Fortsetzung folgt.)

XLIV.

Ueber einige Benzol-Derivate.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. 58. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Dec. 1868.)

Ich habe im Verlaufe der letzten Jahre eine Anzahl von Körpern beschrieben, welche ich in den verschiedenen Theilen von *Aesculus Hippocastanum* aufgefunden habe und auf die Beziehungen derselben unter einander und zu verwandten Stoffen, wie Orcin u. s. w. hingewiesen. Da aber Orcin u. dgl. Stoffe selbst Benzol-Derivate sind, so ist es wohl am Zweckmässigsten, die Beziehungen zum Benzol selbst in das Auge zu fassen.

Die künstliche Darstellung des Cumarin von Perkin und die interessante Untersuchung über das Mesitylen von Fittig waren die nächste Veranlassung, nochmals auf die besagten Stoffe zurückzukommen.

Die näheren und entfernteren Derivate des Benzol bilden die Hauptmasse der in den Vegetabilien vorkommenden Stoffe.

Die dem Benzol am nächsten stehenden Derivate lassen sich der Uebersicht halber in vier Gruppen abtheilen; diese vier Gruppen sind folgende:

I. Gruppe: Derivate des Benzols oder Benzoëgruppe.

II. Gruppe: Derivate des Phenols oder Oxybenzols oder Salicylgruppe.

III. Gruppe: Derivate des Dioxybenzols oder Aescylgruppe.

IV. Gruppe: Derivate des Trioxybenzols oder Gallusgruppe *).

In die erste Gruppe gehören Toluol, Benzalkohol und Bittermandelöl, Benzoësäure und Amygdalin. Mit Ausnahme des letzteren kommen diese Stoffe, so weit unsere Kenntnisse reichen, ziemlich selten im Pflanzenreiche vor.

$$C_6\left\{\begin{array}{l}H\\H\\H\\H\\H\\H\end{array}\right. \qquad C_6\left\{\begin{array}{l}CH_3\\H\\H\\H\\H\\H\end{array}\right. \qquad C_6\left\{\begin{array}{l}CH_2OH\\H\\H\\H\\H\\H\end{array}\right.$$

Benzol C_6H_6 — Toluol C_7H_8 — Benzalkohol C_7H_8O

$$C_3\left\{\begin{array}{l}COH\\H\\H\\H\\H\\H\end{array}\right. \qquad C_6\left\{\begin{array}{l}COOH\\H\\H\\H\\H\\H\end{array}\right.$$

Bittermandelöl C_7H_6O — Benzoësäure $C_7H_6O_2$

In die zweite Gruppe gehört die Salicylsäure, deren Methyläther wahrscheinlich in Verbindung mit einem Kohlenhydrat in *Gaultheria procumbens* und *Betula lenta* sich findet, die salicylige Säure in *Crepis* oder *Barckhousia foetida* **) und (wahrscheinlich als Helicin) in mehreren Spiraeaarten, ferner das Saligenin, das als Salicin und Populin in Weiden und Pappeln sich findet.

---

*) Es sind mehrere Körper, welche den Namen Dioxybenzol verdienen, sowie mehrere Substanzen, die man Trioxybenzol nennen könnte, bekannt. Resorcin und Hydrochinon, sowie Brenzcatechin = $C_6H_6O_2$ und Phloroglucin und Pyrogallussäure = $C_6H_6O_3$.

**) In *Crepis foetida* kommen vielleicht auch Phenol und Bittermandelöl vor, der Geruch spricht dafür.

$$C_6\left\{\begin{array}{l}OH\\H\\H\\H\\H\\H\end{array}\right. \qquad C_6\left\{\begin{array}{l}OH\\CH_3\\H\\H\\H\\H\end{array}\right. \qquad C_6\left\{\begin{array}{l}OH\\CH_2OH\\H\\H\\H\\H\end{array}\right.$$

Phenol C_6H_6O — C_7H_8O — Saligenin $C_7H_8O_2$

$$C_6\left\{\begin{array}{l}OH\\COH\\H\\H\\H\\H\end{array}\right. \qquad C_6\left\{\begin{array}{l}OH\\COOH\\H\\H\\H\\H\end{array}\right.$$

Salicylaldehyd C_7H_6O — Salicylsäure $C_7H_6O_3$

Mit der Salicylsäure isomer ist die Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure, über deren Vorkommen in den Pflanzen noch keine sicheren Daten vorliegen.

Viel stärker vertreten als die Glieder der beiden ersten Gruppen sind die der dritten Gruppe. In diese Gruppe gehören das Hydrochinon und das damit isomere Resorcin. Das Arbutin in *Arctostaphylos Uva ursi* und in *Pyrola umbellata* ist eine Verbindung von Hydrochinon mit einem Kohlenhydrat. Das Resorcin scheint in der Form einer Umbelliferon-Verbindung in vielen harzartigen Körpern vorhanden zu sein. Das Orcin ist in manchen Flechten frei, in anderen in Verbindung mit anderen Stoffen enthalten, die Aloë enthält eine Orcinverbindung. Das Aesculetin ist ein Orcin-Derivat. Der Aldehyd der Aescylsäure*), sowie die Aescylsäure selbst kommen sehr verbreitet in Form von Verbindungen mit anderen Stoffen im Pflanzenreiche vor.

$$C_6\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\H\\H\\H\\H\end{array}\right. \qquad C_6\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\CH_3\\H\\H\\H\end{array}\right. \qquad C_6\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\CH_2OH\\H\\H\\H\end{array}\right.$$

Hydrochinon und Resorcin $C_6H_6O_2$ — Orcin $C_7H_8O_2$ — Aescylalkohol $C_7H_8O_3$

*) Aescylsäure schreibe ich statt dem Namen Protocatechusäure.

$$\underbrace{C_6\left\{\begin{array}{l}\Theta H\\ \Theta H\\ C\Theta H\\ H\\ H\\ H\end{array}\right.}_{\begin{array}{c}\text{Aescylsäure-}\\ \text{Aldehyd}\\ C_7H_6\Theta_3\end{array}} \qquad \underbrace{C_6\left\{\begin{array}{l}\Theta H\\ \Theta H\\ C\Theta\Theta H\\ H\\ H\\ H\end{array}\right.}_{\begin{array}{c}\text{Aescylsäure}\\ C_7H_6\Theta_4\end{array}}$$

Das Maclurin ist nach den Versuchen von Hlasiwetz die Verbindung der Aescylsäure mit Phloroglucin, der Gerbstoff, der sich in der Rosskastanie, in Epacris, in Tormentilla u. s. w. findet, ist die Verbindung des Aescylsäurealdehyds mit Phloroglucin.

$$\underbrace{C_6H_6\Theta_3}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{C_7H_6\Theta_4}_{\text{Aescylsäure}} = \underbrace{C_{13}H_{10}\Theta_6}_{\text{Maclurin}} + H_2\Theta$$

$$\underbrace{C_6H_6\Theta_3}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{C_7H_6\Theta_3}_{\begin{array}{c}\text{Aescylsäure-}\\ \text{Aldehyd}\end{array}} = \underbrace{C_{13}H_{10}\Theta_5}_{\begin{array}{c}\text{Kastanien-}\\ \text{Gerbstoff}\end{array}} + H_2\Theta.$$

Diesen beiden Körpern zunächst verwandt ist das Luteolin. Es ist die Verbindung des Phloroglucin mit Aescylsäure und Aescylsäurealdehyd.

$$\underbrace{C_6H_6\Theta_3}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{C_7H_6\Theta_4}_{\text{Aescylsäure}} + \underbrace{C_7H_6\Theta_3}_{\begin{array}{c}\text{Aescylsäure-}\\ \text{Aldehyd}\end{array}} = \underbrace{C_{20}H_{14}\Theta_8}_{\text{Luteolin}} + 2(H_2\Theta).$$

Das Quercetin ist sowohl für sich, als in Verbindung mit verschiedenen Kohlenhydraten in sehr vielen Pflanzen aufgefunden worden. Es zerfällt nach Hlasiwetz bei der Einwirkung von Alkalien in Quercetinsäure und Phloroglucin. Die Quercetinsäure aber ist eine Verbindung von 2 At. Aescylsäurealdehyd, die durch 1 At. $C\Theta$ vereinigt sind, das 1 At. Wasserstoff in jedem der beiden Aldehydatome vertritt.

$$\begin{array}{l}C_6\left\{\begin{array}{l}C\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\\ H_2\end{array}\right.\\ \quad C\Theta\\ C_6\left\{\begin{array}{l}H_2\\ \Theta H\\ \Theta H\\ C\Theta H\end{array}\right.\end{array}$$

Durch Behandlung mit Alkalihydrat zerfällt sie zuerst in Aescylsäure und eine zweite Säure, $= C_8H_6\Theta_5$, die durch fortgesetzte Behandlung mit Alkalihydrat zu Kohlensäure und Aescylsäure wird.

Durch Behandlung des Quercetin mit Natriumamalgam hat Hlasiwetz den Alkohol der Aescylsäure dargestellt, $= C_7H_8\Theta_3$. Der Aldehyd der Aescylsäure verwandelt sich durch diese Behandlung in den entsprechenden Alkohol, wie die salicylige Säure zu Saligenin wird, und der Essigsäurealdehyd nach Würtz zu Alkohol. Die Aescylsäure wird durch Behandlung mit Natriumamalgam ebenso wenig in den entsprechenden Alkohol übergeführt, als die Essigsäure dadurch zu Weingeist wird.

Das Orcin entspricht in dieser Gruppe dem Toluol in der ersten Gruppe. Das Aesculetin, welches sowohl frei als in der Form von Aesculin in der Rosskastanie vorkommt, ist ein Orcin-Derivat. Der Aescylsäurealdehyd oder die äscylige Säure kommt in Form verschiedener Verbindungen in der Rosskastanie vor und die Umwandlung in Orcin besteht in einer Reduction, in einem Eintritt von H_2 an die Stelle von Θ.

$$\underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\\ CH_3\\ H_3\end{matrix}\right.}_{\text{Orcin}} \qquad \underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\\ C\Theta H\\ H_3\end{matrix}\right.}_{\text{Aescylige Säure}}$$

Wenn aus Orcin sich Aesculetin bilden soll, so muss Oxalsäure zu dem Orcin hinzutreten.

$$\underbrace{C_7H_8\Theta_2}_{\text{Orcin}} + \underbrace{C_2H_2\Theta_4}_{\text{Oxalsäure}} = C_9H_6\Theta_4 + 2(H_2\Theta).$$

Die Oxalsäure ist schon vor vielen Jahren in *Aesculus Hippocastanum* aufgefunden worden. Die Zusammensetzung des Aesculetin wird hiernach durch die Formel

$$C_6\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\\ CH\begin{matrix}-C\Theta\\ -C\Theta\end{matrix}\\ H_3\end{matrix}\right.$$

die des Hydräsculetin durch die Formel

$$C_6\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\\ CH\begin{matrix}-C\Theta H\\ -C\Theta H\end{matrix}\\ H_3\end{matrix}\right.$$

die der Aesculetinsäure durch die Formel

$$\mathrm{C_6}\left\{\begin{array}{l}\Theta\mathrm{H}\\ \Theta\mathrm{H}\\ \mathrm{CH}=\begin{array}{l}\mathrm{C}\Theta\Theta\mathrm{H}\\ \mathrm{C}\Theta\mathrm{H}\end{array}\\ \mathrm{H_3}\end{array}\right.$$

die des Paraäsculetin durch die Formel

$$\mathrm{C_6}\left\{\begin{array}{l}\Theta>\\ \Theta\\ \mathrm{CH}=\begin{array}{l}\mathrm{C}\Theta\mathrm{H}\\ \mathrm{C}\Theta\mathrm{H}\end{array}\\ \mathrm{H_3}\end{array}\right.$$

ausgedrückt.

Die Eigenschaften und das Verhalten der verschiedenen Substanzen stimmen mit dieser Anschauung wohl überein, so der leichte Uebergang des Aesculetin in Oxalsäure durch Einwirkung von Salpetersäure. Die Bildung von dem Aescorceïn bei Behandlung des Paraäsculetin mit Ammoniak und Luft. Die Bildung von Ameisensäure bei der Behandlung des Aesculetin mit Alkalihydraten in siedender Lösung erklärt sich aus der Leichtigkeit, mit der $\mathrm{C}\Theta$ unter diesen Verhältnissen zu Ameisensäure wird. Aus eben diesem Grunde wird dabei nicht Oxalsäure und Orcin regenerirt, sondern es entsteht statt Orcin eine Anzahl von Körpern, die durch Oxydation in Aescylsäure oder häufiger in die isomere Aescioxalsäure übergehen.

In die vierte Gruppe gehört die Gallussäure und deren Aldehyd, der wahrscheinlich identisch ist mit der sogenannten Hypogallussäure von Matthiessen und Foster und die Stammsubstanz des Meconin, der Opiansäure, Hemipinsäure u. s. w. ist.

Die Zusammensetzung dieser Körper wäre folgende:

$$\underbrace{\mathrm{C_6}\left\{\begin{array}{l}\Theta\mathrm{H}\\ \Theta\mathrm{H}\\ \Theta\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.}_{\substack{\text{Phloroglucin}\\ \mathrm{C_6H_6\Theta_3}}} \qquad \underbrace{\mathrm{C_6}\left\{\begin{array}{l}\Theta\mathrm{H}\\ \Theta\mathrm{H}\\ \Theta\mathrm{H}\\ \mathrm{CH_3}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.}_{\mathrm{C_7H_8\Theta_3}} \qquad \underbrace{\mathrm{C_6}\left\{\begin{array}{l}\Theta\mathrm{H}\\ \Theta\mathrm{H}\\ \Theta\mathrm{H}\\ \mathrm{CH_3\Theta H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.}_{\substack{\text{Gallussäure ent-}\\ \text{sprechender Alkohol}\\ \mathrm{C_7H_8\Theta_4}}}$$

$$\underbrace{\Theta_6\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\\ \Theta\Theta H\\ H\\ H\end{cases}}_{\text{Gallussäure-Aldehyd}} \qquad \underbrace{\Theta_6\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\\ \Theta\Theta\Theta H\\ H\\ H\end{cases}}_{\text{Gallussäure}}$$

$$\Theta_7H_6\Theta_4 \qquad \Theta_7H_6\Theta_5$$

Die Gallussäure ist schon in Pflanzen aufgefunden worden, welche den verschiedensten Familien angehören, oft begleitet von Tannin, das in reinem Zustand noch unbekannt ist. In nächster Beziehung steht die Ellagsäure, deren Vorkommen sehr selten zu sein scheint. Von dem Phloroglucin war schon bei dem Maclurin, Luteolin und Kastaniengerbstoff die Rede. Das Phloridzin und Isophloridzin sind Phloroglucinverbindungen, ebenso das Scoparin und wahrscheinlich sehr viele andere Pflanzenstoffe, die noch nicht näher untersucht sind. Das Morin ist nach den Versuchen von Hlasiwetz eine Verbindung von zwei Atomen Phloroglucin.

Seine Formel ist zu schreiben:

$$\begin{array}{l}\Theta_6\begin{cases}H_3\\ \Theta H\\ \Theta H\\ \Theta\end{cases}\!\!>\\ \Theta_6\begin{cases}\Theta\\ \Theta H\\ \Theta H\\ H_3\end{cases}\end{array}$$

Tritt nascirender Wasserstoff an die beiden Sauerstoffatome, welche 2 At. Phloroglucin zusammenhalten, so entstehen 2 At. von Phloroglucin. Wird Morin mit $K\Theta H$ behandelt, so entsteht 1 At. Phloroglucin unter Aufnahme von 1H aus $K\Theta H$ und 1 At. von

$$\Theta_6\begin{cases}\Theta\Theta K\\ \Theta H\\ \Theta H\\ H_3\end{cases}$$

welche Verbindung durch ΘH_2 sich umsetzt in $\Theta_6H_6\Theta_3$ und in $K\Theta H$.

An diese primären Derivate des Benzols schliessen sich andere an, welche als Producte der Einwirkung von fetten Säuren auf einzelne Glieder dieser vier Gruppen anzusehen



sind. Meist sind es die Aldehyde dieser Gruppen und Essigsäure, welche auf einander wirken.

Der Aldehyd der Benzoësäure und Essigsäure geben Zimmtsäure, die wir in manchen Pflanzen finden. Statt ihr tritt als Reductionsproduct das Zimmtöl auf oder auch der entsprechende Alkohol, dessen zimmtsauren Aether wir im *Styrax liquidus* finden.

$$\underbrace{C_6\begin{cases}COH\\H_5\end{cases}}_{\text{Bittermandelöl}\ C_7H_6O}\qquad \underbrace{C_6\begin{cases}CH=CH-COOH\\H_5\end{cases}}_{\text{Zimmtsäure}\ C_9H_8O_2}\qquad \underbrace{C_6\begin{cases}CH=CH-COH\\H_5\end{cases}}_{\text{Zimmtöl}\ C_9H_8O}$$

$$\underbrace{C_6\begin{cases}CH=CH-CH_2OH\\H_5\end{cases}}_{\text{Zimmtalkohol}\ C_9H_{10}O}$$

Die salicylige Säure giebt mit Essigsäure Cumarsäure, die Zwenger neben dem Anhydrid dieser Säure, dem Cumarin und der Hydrocumarsäure oder Melilotsäure in *Melilotus officinalis*, aufgefunden hat. Das Cumarin ist in den Blättern einer Orchidee, in *Dipterix odorata* und *Asperula odorata* enthalten.

$$\underbrace{C_6\begin{cases}OH\\COH\\H_4\end{cases}}_{\text{Salicylige Säure}\ C_7H_6O_2}\qquad \underbrace{C_6\begin{cases}OH\\CH=CH-COOH\\H_4\end{cases}}_{\text{Cumarsäure}\ C_9H_8O_3}\qquad \underbrace{C_6\begin{cases}OH\\CH_2-CH_2-COOH\\H_4\end{cases}}_{\text{Hydrocumarsäure}\ C_9H_{10}O_3}$$

$$\underbrace{C_6\begin{cases}CH=CH-COO\\H_3\end{cases}}_{\text{Cumarin}\ C_9H_6O_2}$$

Der Aldehyd der Aescylsäure tritt mit Essigsäure zu Kaffeesäure zusammen. Diese wird nach Hlasiwetz durch Alkalien in Essigsäure und Aescylsäure zersetzt.

$$\underbrace{C_6\begin{cases}OH\\OH\\COH\\H_3\end{cases}}_{\text{Aescylige Säure}\ C_7H_6O_3}\qquad \underbrace{C_6\begin{cases}OH\\OH\\CH=CH-COOH\\H_3\end{cases}}_{\text{Kaffeesäure}\ C_9H_8O_4}$$

Hydrozimmtsäure und Hydrokaffeesäure, welche der Melilotsäure entsprechen, sind bis jetzt in keiner Pflanze gefunden worden.

Wollte man das Aesculetin als Anhydrid der Aesculetinsäure von dem Aescylsäurealdehyd ableiten, so könnte das Aesculetin nicht durch Einwirkung von Essigsäure auf diesen Aldehyd gebildet werden, sondern es müsste die Glycolsäure oder Oxyessigsäure bei der Aesculetinbildung interveniren.

Die Formel des Aesculetin müsste dann

$$\Theta_6 \begin{cases} \Theta H \\ CH_2 - \Theta\Theta - \Theta\Theta\Theta \\ H_3 \end{cases}$$

geschrieben werden.

Die Gründe, welche dafür sprechen, dass das Aesculetin ein Derivat des Orcin sei, sind eben angegeben worden.

Seit Berthelot gezeigt hat, dass das Benzol nichts anderes sei als Triacetylen, habe ich mir über die Lagerung der Atome im Benzol eine Vorstellung gebildet, die wenig von derjenigen abweicht, die Buff über das Benzol ausgesprochen hat. Ich schreibe das Acetylen $H-\Theta\equiv\Theta-H$, das ölbildende Gas

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}{=}\Theta{=}\Theta{=}\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

das Methyl oder den Aethylwasserstoff

$$\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}{\equiv}\Theta-\Theta{\equiv}\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}$$

In Folge dessen das Benzol:

$$\begin{matrix} H-\Theta{=}\Theta-H \\ | \quad\;\; | \\ H-\Theta-\Theta-H \\ | \quad\;\; | \\ H-\Theta{=}\Theta-H \end{matrix}$$

Nachdem die Annahme eines zweiatomigen Kohlenstoffs nicht zur Erklärung irgend einer Thatsache führt, die nicht ebenso gut ohne diese Annahme erklärlich wäre, verwerfe ich diese Annahme ganz und gar. Entweder sind in den nicht gesättigten Verbindungen des Kohlenstoffs die Affinitäten, die nicht durch andere Elemente gesättigt sind, frei,

d. h. diese Verbindungen haben Lücken, oder diese Affinitäten sind durch Kohlenstoffaffinitäten wechselseitig ausgeglichen.

Schreibt man die Formel des Benzol, wie es hier geschehen ist, so drängt sich die Frage auf, ob alle Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig sind? Es lässt sich ein Beweis weder dafür noch dagegen, nach dem heutigen Stand der Kenntnisse mit Schärfe führen, aber wahrscheinlicher ist es, dass die zwei Wasserstoffatome, welche an den mittleren zwei Kohlenstoffatomen angelagert sind, nicht gleichwerthig sind mit den übrigen vier Atomen Wasserstoff.

Eine Verbindung:

```
H—C=C—H
  |  |
H—C—C—R
  |  |
H—C=C—H
```

dürfte isomer aber nicht identisch mit

```
H—C=C—R
  |  |
H—C—C—H
  |  |
H—C=C—H
```

sein. Wie aus dem bis jetzt Erörterten hervorgeht, ist eine grosse Anzahl der Bestandtheile der Pflanzen anzusehen als entstanden aus Benzol, durch Substitution des Wasserstoffs in demselben durch CH_3, COH, $COOH$ u. s. w. Andere Substanzen erscheinen als Substitutionsproducte von mehreren Benzolatomen, die durch polyaffine Gruppen zusammengehalten werden oder durch mehratomige Elemente.

Nach den Versuchen von Berthelot giebt es Abkömmlinge des Benzol, in denen mehrere Benzolatome in anderer Weise zusammenhängen, indem der Kohlenstoffkern oder das Kohlenskelett eines Benzolatoms mit dem eines zweiten zu einem Ganzen verbunden wird durch den Kohlenstoff einer anderen Verbindung. So wäre das Anthracen eine Verbindung von zwei Benzolatomen durch ein Atom von Acetylen, dessen beide Kohlenatome mit $C\alpha$ in der Formel bezeichnet sind. Es wird hier eine Gleichwerthigkeit der H-Atome noch unwahrscheinlicher als beim Benzol selbst.

$$\begin{array}{ccccccc}
H & - & C & = & C & - & H \\
 & & | & & | & & \\
H & - & C & - & C & - & H \\
 & & | & & | & & \\
 & & C & = & C & & \\
 & & | & & | & & \\
H & - & C\alpha & - & C\alpha & - & H \\
 & & | & & | & & \\
 & & C & = & C & & \\
 & & | & & | & & \\
H & - & C & - & C & - & H \\
 & & | & & | & & \\
H & - & C & - & C & - & H
\end{array}$$

Ueber einige Substanzen, welche man für Anthracen-Derivate erklärt hat, weil sie mit Zinkstaub destillirt Anthracen geben, werde ich hoffentlich bald in der Lage sein, ausführlicher zu sprechen, hier habe ich des Anthracen nur Erwähnung gethan, weil es mir nöthig schien darauf aufmerksam zu machen, dass Anthracen-Derivate nichts als gleichfalls Benzol-Derivate sind.

Zu den Benzol-Derivaten, welche von zwei Atomen Benzol abzuleiten sind, die durch polyaffine Kohlenstoffverbindungen zusammengehalten werden, gehören allem Anscheine nach eine Anzahl von jenen eigenthümlichen Körpern, die in den Flechten aufgefunden wurden.

So z. B. scheint die Vulpinsäure ein derartiges Benzol-Derivat zu sein.

$$\underbrace{\begin{array}{l}
C_6\left\{\begin{array}{l} COO-CH_3 \\ CH_3 \\ H_3 \\ CO \end{array}\right. \!> \\
C_6\left\{\begin{array}{l} CO \\ CO \\ CH_3 \\ H_2 \end{array}\right.
\end{array}}_{\text{Vulpinsäure}}$$

$$\underbrace{\begin{array}{l}
C_6\left\{\begin{array}{l} COOH \\ CH_3 \\ H_3 \end{array}\right. \\
\quad C^{IV}\!<\!\begin{array}{l} OH^{I} \\ H^{I} \end{array} \\
C_6\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ H_2 \\ H^{I} \\ H^{I} \end{array}\right.
\end{array}}_{\text{Oxatolylsäure}}$$

Sie zerfällt nach Strecker, je nachdem man sie mit Baryt oder Kali behandelt, in Oxalsäure und α-Tolylsäure, oder in Kohlensäure und Oxatolylsäure, während Methylalkohol abgeschieden wird. Die α-Tolylsäure ist aber

$$\mathrm{C}_6 \begin{cases} \mathrm{COOH} \\ \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{H_4} \end{cases}$$

die Oxalsäure

$$<\begin{matrix} \mathrm{COOH} \\ \mathrm{COOH}. \end{matrix}$$

Die Zusammensetzung der Oxatolylsäure wäre durch die beistehende Formel auszudrücken. Die Atome H' bedeuten denjenigen Wasserstoff, welcher aus $2(\mathrm{OH_2})$ in die Vulpinsäure eintreten musste, während der Sauerstoff $2(\mathrm{CO})$ der Vulpinsäure zu Kohlensäure verwandelte.

Ich gehe jetzt über zu einer Anzahl von Verbindungen, die zu dem Benzol in einer anderen Beziehung stehen. Wenn die Affinitäten des Kohlenstoffs, durch welche die Kohlenstoffatome im Benzol aneinander hängen, nach und nach durch die Affinitäten anderer Elemente neutralisirt werden und somit der Zusammenhang der Kohlenstoffatome im Benzol gelockert wird, so muss eine Reihe von Verbindungen entstehen, die als Derivate der Kohlenwasserstoffe, $\mathrm{C_6H_8}$, $\mathrm{C_6H_{10}}$, $\mathrm{C_6H_{12}}$, $\mathrm{C_6H_{14}}$, aufgefasst werden können. Dadurch findet ein Uebergang aus der Benzolgruppe zur Fettgruppe statt, denn $\mathrm{C_6H_{14}}$ gehört dieser letzteren an. Es ist aus den beistehenden Formeln diese successive Lockerung der Kohlenstoffbindung in dem Benzol ersichtlich. Es ist auch denkbar, dass eine Anzahl von Isomerien entstehen kann, durch die ungleiche Art, wie die Lockerung vor sich geht; ich habe nur durch ein paar Beispiele darauf hingedeutet, da es sich hier nicht um Vollständigkeit handelt.

```
Benzol
 C6H6          C6H8           C6H10            α. C6H12

H—C═C—H      H—C═C—H       H—       —H      H—       —H
  |  |         |  |        H—C—C—H        H—C—C—H
H—C—C—H      H—C—C—H          |  |             |  |
  |  |         |  |        H—C—C—H        H—C   C—H
H—C═C—H      H—     —H        |  |             |  |
             H—C—C—H       H—       —H      H—       —H
                           H—C—C—H        H—C   C—H
                                               |   |
                                               H   H
```

```
β. C6H12            α. C6H14            β. C6H14
                                        H     H
H—C—C—H             H—C—C—H             |     |
H/    \H            H/    \H        H—C     C—H
  |   |               |   |         H/      \H
H—C   C—H           H—C   C—H         |     |
H/    \H            H/    \H        H—C—————C—H
  |   |               |   |           |     |
H—C—C—H             H—C   C—H       H—C      —H
H/    \H            H/    \H        H/       —H
                      |   |           |     |
                      H   H           H     H
```

In der Rosskastanie so wie in fast allen Pflanzen, die ich untersucht habe, fand ich Citronsäure. Die Zusammensetzung lässt sie als Derivat des Kohlenwasserstoffs, C_6H_8, erscheinen. Die Aconitsäure erscheint als Abkömmling eines vom Benzol verschiedenen C_6H_6.

```
HOOC=COOH              HOOC=COOH
    |  |                   |  |
HO—C—COOH                  C—COOH
    |  |                   ‖  |
 H—C—C—H               H—C—C—H
 H/    \H                    \H
```

$C_6H_8O_7$ — Citronsäure

$C_6H_6O_6$ — Aconitsäure

In vielen Pflanzen findet sich, wie auch in den Rosskastanien, Traubenzucker neben Citronsäure. Der Traubenzucker ist ein Derivat von C_6H_{12}.

```
HO—C—C—OH
HO/    \OH
   |   |
 H—C—C—H
 H/    \H
   |   |
 H—C—C—H
HO/    \OH
```

$C_6H_{12}O_6$

Traubenzucker

Als ein Derivat von C_6H_{10} ist die Chinovasäure anzusehen, die neben dem Kastaniengerbstoff in der Tormentillwurzel sich findet, wie das Aescigenin sich neben demselben Gerbstoff in der Rosskastanie vorfindet. Ich habe vor einiger Zeit für das Aescigenin die Formel, $C_{12}H_{20}O_2$, für einen Begleiter dieser Substanz die Formel, $C_{11}H_{18}O_2$, für das Caïncetin die Formel, $C_{14}H_{24}O_2$, für das Sapogenin, $C_{14}H_{22}O_2$, ausgemittelt. Die folgenden Formeln zeigen die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung dieser nahe verwandten Stoffe.

$$\underbrace{\begin{array}{l}C_6\left\{\begin{array}{l}COOH\\ H_8\\ C_5H_{10}\end{array}\right. \\ C_6\left\{\begin{array}{l}C_5H_{10}\\ H_6\\ COOH\end{array}\right.\end{array}}_{C_{24}H_{36}O_4} \qquad \underbrace{C_6\left\{\begin{array}{l}COOH\\ H_8\\ C_5H_{11}\end{array}\right.}_{C_{12}H_{20}O_2} \qquad \underbrace{C_6\left\{\begin{array}{l}COOH\\ H_8\\ C_4H_9\end{array}\right.}_{C_{11}H_{18}O_2}$$

Chinovasäure — Aescigenin

$$\underbrace{C_6\left\{\begin{array}{l}COOH\\ H_8\\ C_7H_{15}\end{array}\right.}_{C_{14}H_{24}O_2} \qquad \underbrace{C_6\left\{\begin{array}{l}COOH\\ H_6\\ C_7H_{15}\end{array}\right.}_{C_{14}H_{22}O_2}$$

Caïncetin — Sapogenin

Es bedarf noch der Rechtfertigung, warum ich C_5H_{10}, C_5H_{11}, C_4H_9, C_7H_{15}, in diesen Verbindungen angenommen habe, man könnte statt

$$C_6\left\{\begin{array}{l}COOH\\ H_8\\ C_5H_{10}\end{array}\right.$$

auch schreiben

$$C_6\left\{\begin{array}{l}COOH\\ H_4\\ CH_3\\ CH_3\\ CH_3\\ CH_3\\ CH_3\end{array}\right.$$

Der Grund, warum ich diese höher zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe in die Formeln eingeführt habe, ist folgender: In den Pflanzen kommt nicht Aescigenin allein an ein Kohlenhydrat gebunden vor, sondern auch eine Verbindung von der Formel

$$C_6\left\{\begin{array}{l}COOH\\ C_3H_5O\\ H_7\\ C_5H_{11}\end{array}\right.$$

und eine zweite

$$C_6\left\{\begin{array}{l}COOH\\ C_4H_7O\\ H_7\\ C_5H_{11}\end{array}\right.$$

Ebenso kommt in der Caïncawurzel nicht eine Verbindung von Caïncetin mit einem Kohlenhydrat vor, sondern ein abgeleitetes Product, welches als entstanden aus Buttersäure und Caïncetin anzusehen ist. Es scheint nun wahrschein-

licher als jede andere Bildungsweise die, dass aus C_4H_7O, C_3H_5O u. s. w. sich C_4H_9, C_3H_7 u. s. w. bilden, dass also diese Verbindungen an der Stelle von einem Atom Wasserstoff ebenso enthalten sind, wie C_4H_7O, C_3H_5O u. dgl.

Es wäre nicht schwierig, die Anzahl der Stoffe in grösserer Menge aufzuführen, die sich zum Benzol in ähnlicher Weise verhalten, wie die hier aufgezählten. Die Anzahl würde aber auch, wenn sie grösser wäre, nicht mehr beweisen, als die hier aufgeführte beschränkte Zahl dieser Substanzen zu beweisen im Stande ist.

Merkwürdig ist es immerhin, dass gerade die Aneinanderlagerung von sechs Atomen Kohlenstoff das Gerüste abgiebt, auf dem fast alle Bestandtheile der Vegetabilien aufgebaut sind.

XLV.

Ueber Catechin und Catechugerbstoff.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. 59. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Januar 1869.)

In der vorstehenden Abhandlung habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass im Pflanzenreiche Verbindnngen sehr verbreitet vorkommen, welche in naher Beziehung zur Aescylsäure oder der sogenannten Protocatechusäure stehen.

Hlasiwetz hat gefunden, dass das Maclurin das Phloroglucid dieser Säure ist, und ich habe nachgewiesen, dass der Gerbstoff der Rosskastanie das Phloroglucid des Aldehyds dieser Säure ist. Eine Verbindung dieses Körpers mit einem Kohlenhydrat hat Grabowski in der Ratanhiawurzel aufgefunden.

Das Phloroglucid des Aescylalkohols ist das Catechin.

Es liegen zahlreiche Analysen des Catechin vor, welche von verschiedenen Chemikern mit Catechin aus verschiedenen Catechusorten ausgeführt wurden, so dass über die Zusammensetznng des Catechin kein Zweifel obwalten kann.

Es hat sich ferner durch die Untersuchung von Neubauer ergeben, dass das Catechin keinen Zucker bei der Behandlung mit Mineralsäuren liefert; Kraut und van Delden haben gezeigt, dass nur Catechuretin und Wasser dabei gebildet werden, ferner dass das Catechin mit Kalihydrat geschmolzen Aescylsäure giebt. Hlasiwetz hat neben dieser Säure Phloroglucin unter Entwicklung von Wasserstoff bei dieser Behandlung des Catechin erhalten.

In letzter Zeit hat J. Löwe eine Untersuchung des Catechin und des Catechugerbstoffs veröffentlicht.

Alle bis jetzt an dem Catechin gemachten Beobachtungen erklären sich leicht und einfach, wenn man dasselbe als die Verbindung von Phloroglucin mit Aescylalkohol ansieht, und die zahlreichen Analysen des Catechin und seiner Umwandlungsproducte stehen damit im Einklang.

Das Catechin erhält demnach die Formel $C_{13}H_{12}O_5$.

$$\underbrace{C_{13}H_{12}O_5}_{\text{Catechin}} + OH_2 = \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{C_7H_8O_3}_{\text{Aescylalkohol}}.$$

	Ber.
C_{13}	62,90
H_{12}	4,84
O_5	32,26
	100,00

Die Analysen von Neubauer, Svanberg und Zwenger geben 62,54—62,38 p.C. Kohle und 5,17—4,78 p.C. Wasserstoff. Der etwas geringere Kohlen- und Wasserstoffgehalt bei einer so leicht oxydirbaren, schwer zu trocknenden Substanz hat nichts Befremdendes.

Die Zahlen, welche Löwe bei seinen Analysen fand, entsprechen einer noch $^1/_4$ H_2O enthaltenden Substanz.

	Ber.	Gef.
C_{13}	61,78	61,69
$H_{12,5}$	4,95	4,90
$O_{5,25}$	33,27	33,41
	100,00	100,00

Der Catechugerbstoff ist isomer, vielleicht polymer mit Catechin. Löwe fand für diese Substanz fast dieselben Zahlen bei der Analyse, wie für das Catechin. Er entsteht mit Leichtigkeit aus dem Catechin, wie aus den Versuchen von Neubauer und Löwe hervorgeht.

Die von Löwe gefundene Zusammensetzung des Catechugerbstoffs oder amorphen Catechin ist folgende:

	Ber.	Gef. von Löwe				
C_{13}	61,78	61,96	61,98	61,80	61,97	61,95
$H_{12,5}$	4,95	5,05	4,55	4,81	4,91	4,70
$O_{5,25}$	33,27	—	—	—	—	—
	100,00					

Der Kohlenstoff ist etwas zu hoch, der Wasserstoff etwas zu klein in diesen Analysen, d. h. die Zusammensetzung nähert sich schon etwas der Formel $C_{13}H_{12}O_5$.

Durch Erbitzen des Catechin mit verdünnter Schwefelsäure entsteht das Catechuretin, ein Körper, der dieselbe Zusammensetzung zeigt, wie das Catechin.

	Ber.	Gef. von Löwe
C_{13}	62,90	62,88
H_{12}	4,84	4,66
O_5	32,26	32,46
	100,00	100,00

Ob dabei eine Verdoppelung des Atomgewichts eintritt, bleibt eine offene Frage.

Das Oxycatechuretin fand Löwe zusammengesetzt, entsprechend der Formel $C_{26}H_{22}O_{11}$, d. h. gleich zusammengesetzt mit dem Körper, der aus Kastaniengerbstoff bei der Einwirkung verdünnter, erhitzter Mineralsäuren sich bildet.

	Ber.	Gef. von Löwe
C_{26}	61,18	60,81
H_{22}	4,31	4,44
O_{11}	—	—

Gegen Säuren verhält sich also das Phloroglucid des Aescylalkohols gerade wie die Phloroglucide der Aescylsäure und ihres Aldehyds; der Aescylalkohol, den Hlasiwetz aus Quercetin durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser erhielt, geht durch Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat in Aescylsäure über, und ebenso verhält er sich in seiner Verbindung mit Phloroglucin. Wir haben somit drei Phloroglucide der Aescylreihe:

Maclurin . . . $= C_6H_6O_3 + C_6H_6O_4 - H_2O = C_{13}H_{10}O_6$,
Kastaniengerbstoff $= C_6H_6O_3 + C_7H_6O_3 - H_2O = C_{13}H_{10}O_5$,
Catechin . . . $= C_6H_6O_3 + C_7H_7O_3 - H_2O + C_{13}H_{12}O_5$.

Das Maclurin ist bis jetzt nur in *Maclura tinctoria* aufgefunden, während die beiden anderen Phloroglucide sich in mehreren Pflanzen nachweisen liessen. Ich habe in der vorstehenden Abhandlung: „Ueber einige Benzol-Derivate", bereits darauf aufmerksam gemacht, dass das Luteolin eine Verbindung des Maclurin mit Aescylaldehyd oder des Kastaniengerbstoffs mit Aescylsäure ist, also zwischen Kastaniengerbstoff und Maclurin in der Mitte steht als Phloroglucid der Aescylsäure und ihres Aldehyds:

$$C_6H_6O_3 + C_7H_6O_4 + C_7H_6O_3 - 2H_2O = C_{20}H_{14}O_8.$$

XLVI.

Ueber das Verhalten des Narceïns gegen Jod.

Von

W. Stein.

Professor Dragendorff sagt in seinem trefflichen Buche: „Die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften etc." Petersburg 1868, vom Narceïn auf S. 230 u. A. beim Kaliumzinkjodid: „Narceïn scheidet allmählich lange haarförmige Krystalle ab, die nach 24 Stunden schön blau gefärbt erscheinen." Bei Wiederholung des Versuchs unter Anwendung eines Gemisches von essigsaurem Zinkoxyd und Jodkalium, anstatt des Kaliumzinkjodids, erhielt ich die Krystalle, aber sogleich blau gefärbt. Als die Ursache dieser, von Dragendorff's Angabe abweichenden Erscheinung, erkannte ich bei näherer Untersuchung eine geringe Menge freien Jods in der angewandten Jodkaliumlösung. Auch die von Dragendorff beobachtete blaue Färbung rührt von freiem Jod her, welches durch eine Zersetzung des Reagens entsteht, die jedoch keineswegs immer eintritt. Ich habe die Krystalle in einzelnen Versuchen mehrere Tage stehen gehabt, ohne dass sie sich färbten. Die Färbung trat indessen auf Zusatz einer geringen Menge Jod sofort ein.

Jod färbt aber nicht blos die Doppelverbindung, sondern auch das Narceïn, *jedoch nur im festen Zustande.* Alles was

die Narceïnkrystalle löst, hebt die Färbung auf. Chloroform entzieht den Krystallen das Jod ebensowenig, wie der Jodstärke, mit der die Erscheinung überhaupt grosse Analogien zeigt, z. B. auch darin, dass sehr weuig Jod nur violett färbt.

Kein anderes Opiumalkaloid (Meta- und Pseudomorphin standen mir nicht zu Gebot) verhält sich in diesem Punkte dem Narceïn ähnlich; *eine verdünnte Jodlösung ist daher ein ausgezeichnetes Reagens auf festes Narceïn.*

Anfangs hielt ich meine Beobachtung für neu; fand jedoch später, dass Winkler und Pelletier dieses Verhalten des Narceïns schon kannten. Es scheint die Angabe derselben aber von vornherein kein besonderes Vertrauen sich erworben zu haben; vielleicht weil Winkler anführt, ein aus Mohnkapseln bereitetes Narceïn sei nicht gefärbt worden. Das zu meinen Versuchen benutzte Narceïn wurde mit Rücksicht hierauf, um es zu reinigen, aus kochendem Wasser in der Weise umkrystallisirt, dass 3 Portionen Krystalle erhalten wurden. In der Mutterlauge war neben Narceïn ein braungelber amorpher Stoff enthalten.

Gegen Jod verhielten sich alle drei Krystallisationen ganz gleich. Von raucheuder reiner Salzsäure wurde nur die erste blau gefärbt; die beiden anderen nahmen keine bestimmte Färbung an. Von concentrirter Schwefelsäure wurden alle im ersten Augenblicke dunkler, später gelbbraun, braungelb und gelb in der Kälte. Beim Erhitzen rothbraun, nach mehrstündigem Stehen mehr braunroth werdend. Dies stimmt nicht mit mehreren anderen Angaben, wohl aber mit dem überein, was Dragendorff auf S. 236 l. c. anführt.

0,080 des Narceïns von der ersten Krystallisation verloren bei 100°, wobei Gelbfärbung eintrat, 0,005 = 6,25 p.C. Wasser. 0,070 bei 100° getrockuetes Material hinterliessen 0,0005 Asche und lieferten CO_2 0,143, H_2O 0,049, entsprechend in 100 Th. 56,1 C und 6,5 H, was mit der Analyse Couërbe's übereinstimmt.

Wenn nun Dragendorff l. c. S. 235 anführt, dass das Narceïn mit einer Lösung von Jod in Jodkalium einen braunen Niederschlag liefere, so steht dies nur scheinbar im Widerspruche mit dem soeben besprochenen Verhalten. Denn



wenn man den braunen Niederschlag auf ein Filter bringt und mit Wasser auswäscht oder in einem Porcellanschälchen mit Wasser verdünnt, oder das freie Jod mit Ammoniak vorsichtig (ein Ueberschuss löst Alles) bindet, so wird er blau, wenn auch die Farbe nicht immer ganz rein erscheint.

Die Färbung des trockenen Narceïns lässt sich auch erkennen, wenn es mit anderen, mehr oder weniger gefärbten Stoffen, z. B. dem oben angeführten amorphen Körper, gemischt ist, und sie lässt sich selbst, was noch werthvoller ist, zu seiner Erkennung benutzen, wenn es sich in Auflösung befindet. Zu dem Ende braucht man die Lösung nur mit Kaliumzinkjodid und einem Tropfen Jodlösung zu versetzen. Bei einer Verdünnung von 1 Narceïn : 2500 Wasser wird die Erscheinung nach einiger Zeit noch hervorgerufen, wenn man etwas Aether mit der Flüssigkeit schüttelt. Diese Verdünnung scheint aber die Grenze zu bilden.

XLVII.

Notizen.

1) Analyse eines Schmelzungsproducts aus Pompeji.

Von

Milan Nevole zu Prag.

Das untersuchte Schmelzproduct, das bei den Ausgrabungen in Pompeji gefördert wurde und sich dermalen in der Sammlung des Gymnasiums der Neustadt zu Prag befindet, stellt eine oberflächlich mit einer braungelben erdigen Schichte überzogene schlackenartige Masse dar, deren Kern von einer prächtig goldgelb gefärbten Metalllegirung gebildet wird. Diese Legirung, offenbar ein Product der Einwirkung bedeutender Temperaturerhöhungen auf Meta llgeräthschaften die zu den Einrichtungsstücken eines pompejischen Hauses gehört haben mochten, wurde der Analyse unterworfen.

Die qualitative Analyse erwies die Gegenwart von Blei, Antimon, Zink, Eisen, Kupfer und Spuren von Kiesel.

Die Resultate der quantitativen Analyse sind folgende:

	In 100 Th. wurden gefunden
Kiesel	0,08
Blei	1,12
Kupfer	55,04
Eisen	29,56
Antimon	3,53
Zink	10,67
	100,00

Das spec. Gew. der Legirung wurde bei einer Temperatur von 13° C., im Mittel = 6,66 gefunden.

Der erdige Ueberzug der Masse bestand in Wesenheit aus Zinkoxyd, Eisenoxyd, etwas Kieselerde und Thonerde.

Prag, am 7. April 1869.

2) Ueber Dichloraldehyd.

Den Dichloraldehyd, welcher bis jetzt nicht direct dargestellt war, hat E. Poterno (Compt. rend. t. 67, p. 456) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Dichloracetal erhalten.

Um den Körper zu bereiten, destillirt man ein Gemenge von Dichloracetal und 4—6 Vol. gewöhnlicher Schwefelsäure, indem man die Vorsicht gebraucht, in einem Oelbade von 130° C. zu erhitzen. Man fängt das Destillat in einer gut gekühlten Vorlage auf, rectificirt einige Mal und erhält dann in dem Theil, welcher bei 88—90° C. übergeht, reinen Dichloraldehyd. Frisch bereitet stellt derselbe eine sehr bewegliche Flüssigkeit dar, welche schwerer als Wasser ist und sich in demselben so wie auch in Alkohol und Aether löst. Er siedet bei 88—90° C. und greift sein Dampf die Augen stark an. In zugeschmolzenen Röhren erleidet er keine Veränderung; in einem Gefäss mit Glasstöpsel aufbewahrt, wird er dick und geht in eine weisse amorphe Substanz über, welche eine Modification des Dichloraldehyds ist, und bis zu 120° C. erhitzt, den flüssigen Körper regenerirt.

Für die Entstehung des Dichloraldehyds aus Dichloracetal und Schwefelsäure giebt Vf. folgende Gleichung:

$$CCl_2HCH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\left(SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right) = 2\left(SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}\right) + CCl_2HCOH.$$

3) Einwirkung von Arsen- und Antimonwasserstoff auf Jod.

Da Arsen und Antimonwasserstoff sehr leicht auf Jod unter Bildung der betreffenden Arsen- und Antimonverbindung einwirken, so hat O. Husson (Compt. rend. t. 67, p. 56) eine Methode darauf gegründet, die beiden Elemente von einander zu unterscheiden.

Bringt man nämlich eine Spur Jod in die Entwicklungsröhre eines Apparats von Marsh, erwärmt gelinde und leitet dann Arsenwasserstoff durch die Röhre, wenn dieselbe noch ganz wenig warm ist, so entsteht an der Stelle, wo sich das Jod befindet, ein gelber Ring, welcher nach und nach die Länge von 3—4 Cm. erreicht, und der aus kleinen, dem Jodoform ähnlichen Flittern besteht. Das Jod verschwindet vollständig.

Beim Ueberleiten von Antimonwasserstoff bildet sich ein Ring, welcher nach der Seite des Apparats hin orangegelb ist und nach der offenen Seite der Röhre allmählich in braun übergeht. Dieser Ring breitet sich nicht aus und wird auch nicht alles Jod in Antimonjodür umgewandelt.

Die Einwirkung von Wärme unterscheidet die beiden Verbindungen ebenfalls.

1) Das Arsenjodür zersetzt sich zum Theil in eine rothe Jodverbindung unter Entwicklung von Joddämpfen; zum Theil verflüchtigt es sich als gelber Dampf, welchen man auf ein ungeleimtes Papier auffangen kann; dieselben Erscheinungen treten ein, wenn man einen Ueberschuss von Arsenwasserstoff über das Jod leitet.

2) Das Antimonjodür verflüchtigt sich mit rothen Dämpfen, und lässt ein wenig reducirtes Antimon in der Röhre zurück.

4) Analysen einiger zum Färben dienender Insecten.

Von

Cl. Mène.

(Compt. rend. t. 68, p. 666.)

Die folgenden Analysen sind in der Absicht unternommen, die Zusammensetzung verschiedener im Handel vorkommender Insecten und ihren Handelswerth kennen zu

lernen und scheinen mir deshalb allgemeines Interesse zu bieten, weil die Insecten bis jetzt noch nicht zum Gegenstand einer derartigen Untersuchung gemacht sind.

	Cochenillen			
	von Guatemala	von den Canaren	sogenannte Todte (mortes)	von Ja a
Wasser und Verlust	4,700	6,060	4,135	8,033
Stearin	8,155	10,131	3,090	4,255
Margarin (Palmitin)	8,451	8,293	3,007	3,108
In Wasser unlösliche Substanzen	6,172	6,004	12,712	14,159
Stickstoffhaltige Substanzen . .	7,115	7,152	15,145	12,182
In Wasser lösliche Substanzen .	13,208	10,031	30,674	17,617
Farbegebende Substanzen . . .	48,823	49,007	26,172	33,795
Asche ($PO_5 . CaO . Cl . KO$) . . .	3,376	3,322	5,065	6,210
	100,000	100,000	100,000	100,000

	Kermes			
	von Chine-Vert.	aus der Provence	aus Spanien	aus Polen
Wasser und Verlust	7,214	6,435	6,855	6,217
Stearin	3,108	2,925	2,935	3,120
Margarin (Palmitin)	1,435	1,409	1,517	2,006
In Wasser unlösliche Substanzen	12,735	11,728	11,892	14,445
Stickstoffhaltige Substanzen . .	15,355	14,915	14,925	13,277
Farbegebende Substanzen . . .	26,955	24,190	20,975	15,100
Asche	6,233	8,150	7,060	8,080
In Wasser lösliche Substanzen .	25,965	30,248	33,841	37,755
	100,000	100,000	100,000	100,000

Die Menge der fetten Körper, welche in den Cochenillen enthalten sind, hat zu Guatemala zu Versuchen geführt, dieselben für die Industrie zu gewinnen. Ich kenne nicht das Resultat dieser Unternehmung, obgleich ich einige Proben davon empfangen habe.

5) Vorkommen von Stärkemehl im Eigelb.

C. Dorest theilt (Compt. rend. t. **66**, p. 1125) genaueres über von ihm schon früher im Eigelb beobachtete, mikroskopische Körner mit, welche von Jod gebläut werden und in ihren Eigenschaften mit dem Stärkemehl übereinstimmen.

Um dieselben in reinem Zustand darzustellen, wäscht man zur Entfernung des gelben Oels das Eigelb sehr rasch mit Aether, um die Coagulation des in Wasser löslichen Ei-

weiss zu vermeiden, darauf mit Wasser, welches Eiweiss und Zucker löst. Das Zurückbleibende wird mit Essigsäure behandelt, nach Vf. 3 Monate, und bildet sich während dieser Zeit ein Niederschlag, der zum grössten Theil aus stärkemehlhaltiger Substanz besteht.

Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass die Materie die optischen Eigenschaften besitzt, welche Biot für das Stärkemehl angiebt.

Mit Schwefelsäure behandelt, blähen sich die Körner auf und platzen endlich, wie auch Payen für Stärkemehl beobachtete. Was die Form betrifft, so kommt das animalische Stärkemehl nicht immer in Körnern, sondern zuweilen in krummen Platten vor, die man jedoch auch bei dem vegetabilischen aufgefunden hat.

Als Hauptbeweis für die dem Stärkemehl ähnliche Natur seines Körpers, führt Vf. die Umwandlung in Zucker an. Zu dem Zweck wurde die sorgfältig gereinigte Substanz mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, die überschüssige Säure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbad zur Trockne verdampft, mit Alkohol aufgenommen, wieder eingedampft und in destillirtem Wasser gelöst. Diese Lösung reducirte leicht die Fehling'sche Flüssigkeit. Die ganze Operation wurde, um keinen Zweifel aufkommen zu lassen, zweimal wiederholt.

---

6) Ueber die Zersetzbarkeit des Schwefelkohlenstoffs in der Hitze.

Von

W. Stein.

Um über die näheren Bestandtheile des Ultramarins ins Klare zu kommen, machte sich die Darstellung von Schwefelaluminium nöthig, welche auf verschiedene, u. A. auch nach der von Fremy angegebenen Weise, jedoch unter Anwendung von Porcellanschiffchen, versucht wurde. Hierbei zeigte sich, dass das bei Hellrothglühhitze erhaltene Präparat, welches wenig zusammengesintert und von kokesähnlichem Aussehen war, reichlich freien Kohlenstoff enthielt. Auch hatte sich

während der Arbeit in der Röhre, welche die Glühröhre von Porcellan mit einem Kühler zur Verdichtung des Schwefelkohlenstoffdampfes verband, viel Schwefel abgeschieden; ebenso war das Destillat von aufgelöstem Schwefel gelb gefärbt.

Da die, wie es scheint, allgemein angenommene Voraussetzung, dass der Schwefelkohlenstoff durch Glühhitze nicht zersetzt werde, weil er sich bei einer solchen Temperatur bildet, mit diesen Beobachtungen im Widerspruche stand, so wurde der zu den Versuchen benutzte Schwefelkohlenstoff zuerst sorgfältig gereinigt, und dann das specifische Gewicht, der Siedepunkt und die Zusammensetzung unter der Leitung des Herrn Assistenten Naschold von dem Polytechniker Herrn Pfund bestimmt.

Spec. Gew. bei + 17° C. 1,2684. Siedepunkt 46,5° C.

Die Schwefelbestimmung war nach Carius auf die Weise ausgeführt worden, dass man den in Glaskügelchen eingeschlossenen Schwefelkohlenstoff mit doppeltchromsaurem Kali und Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. in zugeschmolzener Röhre auf 160—170° erhitzte.

1) 0,1093 Schwefelkohlenstoff lieferte 0,670 schwefelsauren Baryt, entsprechend 84,18 p.C. Schwefel.

2) 0,1102 Schwefelkohlenstoff lieferte 0,6755 schwefelsauren Baryt, entsprechend 84,17 p.C. Schwefel.

Von diesem Schwefelkohlenstoff, welcher, wie aus dem Angeführten ersichtlich ist, vollkommen rein war, wurde nun

1) der Dampf durch eine mit Meissener Porcellanscherben gefüllte böhmische Röhre geleitet, bis die Luft verdrängt war, diese alsdann mittelst Bunsen'scher Brenner zum angehenden Rothglühen erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten. Nach Beendigung des Versuchs hatte sich weder Kohlenstoff auf dem Porcellan abgelagert, noch Schwefel abgeschieden.

2) Der vorhergehende Versuch wurde wiederholt, die Röhre jedoch in einem Verbrennungsofen mit Kohlen bis zur Hellrothgluth erhitzt, wobei sie erweichte. Diesmal war die Oberfläche der Porcellanscherben mit Kohlenstoff bedeckt und sowohl in der Verbindungsröhre als in dem Destillate war Schwefel vorhanden.

Ausser bei diesen, mit specieller Absicht angestellten Versuchen, ist bei der Darstellung von Schwefelaluminium die Abscheidung von Kohlenstoff und Schwefel aus dem Schwefelkohlenstoff so oft von uns beobachtet worden, dass über die Zersetzbarkeit desselben bei Hellrothglühhitze kein Zweifel bestehen kann. Wenn diese Resultate mit den Versuchen von Berthelot (Will, Jahresber. 1859, p. 83) und Playfair (Ebend. 1860, p. 82) im Widerspruche zu stehen scheinen, so liesse sich dies allenfalls aus einem Rückhalte an Luft in dem von beiden angewendeten Bimstein oder einer nicht genügend hohen Temperatur erklären. Anders verhält sich der Schwefelkohlenstoffdampf allerdings gegen glühende Kohle.

3) Holzkohle in haselnussgrossen Stücken wurde in einer böhmischen Röhre zuerst im Wasserstoffstrome vollständig ausgeglüht, der Wasserstoff dann durch Schwefelkohlenstoffdampf verdrängt und endlich zum hellen Rothglühen erhitzt, wobei die Röhre wieder erweichte. Da eine Abscheidung von Schwefel in der Verbindungsröhre nicht bemerkbar war, so wurde der verdichtete Schwefelkohlenstoff bei möglichst niedriger Temperatur vollständig abdestillirt. Hierbei blieb eine sehr geringe Menge Schwefel zurück und es hatte sonach eine, allerdings nur sehr unbedeutende Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs auch hier stattgefunden.

Der letzte Versuch zeigt, dass der Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von glühenden Kohlen nicht zersetzt wird, oder, was wahrscheinlicher ist, sich immer wieder neu bildet. Bedingung ist dabei allerdings, dass der ganze glühende Raum, durch welchen der Dampf passirt, mit Kohlen gefüllt ist. Wenn nämlich die Darstellung von Schwefelaluminium unter Anwendung von Kohlenschiffchen, wie Fremy es beschreibt, ausgeführt wurde, so fand die Zersetzung zwar an der Stelle des Schiffchens nur unbedeutend statt, denn das gebildete Schwefelaluminium enthielt nur wenig freien Kohlenstoff; im übrigen Theil der Röhre aber wurde der Schwefelkohlenstoff zerlegt, denn in der Verbindungsröhre und im Destillate war reichlich Schwefel enthalten.

Für die Praxis der Schwefelkohlenstoffbereitung dürften die vorstehenden Beobachtungen insofern einiges Interesse

haben, als sich daraus ergiebt, dass Verluste an Schwefelkohlenstoff entstehen, wenn der Apparat nicht fortwährend mit Kohlen gefüllt erhalten wird.

---

7) Darstellung einiger Schwefelverbindungen des Eisens und Mangans.

Sidot beschreibt (Compt. rend. t. **66**, p. 1257) die künstliche Darstellung von Einfach-Schwefeleisen, der correspondirenden Manganverbindung und eines magnetischen Schwefeleisens.

Um die Eisenverbindungen zu erhalten, lässt man über weissglühendes künstlich bereitetes magnetisches Eisenoxyd trocknen Schwefelwasserstoff streichen. Es entwickelt sich Wasser und Schwefelsäure und in 2 Stunden ist das Eisenoxyd in geschmolzenes Schwefeleisen umgewandelt. Erhitzt man jetzt stärker, so entweicht Schwefel, ein Zeichen, dass die Verbindung sich zersetzt, und nach dem Erkalten findet man den kälter gebliebenen Theil der Porcellanröhre mit schönen hexagonalen Krystallen von Schwefeleisen bekleidet, während in dem heisseren Theil sich noch eine geschmolzene Masse vorfindet.

Die Krystalle haben eine schwarze bis citronengelbe Farbe und lösen sich in Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, ohne Schwefel abzuscheiden, zeigen also die Eigenschaften von Einfach-Schwefelverbindungen, mit denen sie isomorph sind.

Die geschmolzene Verbindung ist graugelb, von metallischem Aussehen, wie natürlicher Pyrit. Von Salzsäure wird sie unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach ihrer Bildung betrachtet Vf. sie als eine Schwefelverbindung von der Zusammensetzung Fe_3S_4. Sie ist magnetisch und zwar mit doppelter Polarität begabt. Beim Erhitzen verliert sie ihre magnetischen Eigenschaften.

Das Manganprotosulfür entsteht beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über Mangansulfür, auf gleiche Weise wie die Blende. Es krystallisirt in gelbgrünen hexagonalen



Prismen. Zu gleicher Zeit mit dieser Verbindung bilden sich kleine glänzende glatte Krystalle, unter der Form eines Kreuzes oder Vierecks, die noch nicht näher untersucht sind.

---

8) Isocitronsäure.

Zu den Angaben von Hermann Kämmerer über Citronsäure (Ann. d. Chem. **148**, 294; im Ausz. dies. Journ. **106**, 214) bemerkt Rochleder in dem Anzeiger der Wiener Akademie Folgendes:

Da ich mich mit der Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronsäure in sauren Lösungen ebenfalls beschäftigt habe, so will ich mit ein paar Worten das Hauptergebniss meiner Versuche hier anführen. Die Citronsäure wird bei der Behandlung mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung bei saurer Reaction der Flüssigkeit, die man durch Zusatz von Schwefelsäure bleibend erhält, in eine Säure umgewandelt, welche dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die Citronsäure. Diese Isocitronsäure ist leicht rein zu erhalten, indem man die wässerige Lösung von dem Quecksilber trennt, im Wasserbade stark einengt, um das meiste Glaubersalz durch Krystallisation zu entfernen, die Mutterlauge mit Bleizuckerlösung fällt, die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleiessig versetzt und das Bleisalz der Isocitronsäure nach dem Auswaschen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung, stark eingeengt im Wasserbade, erstarrt alsbald zu einer farblosen Masse von dünnen, sehr langen Krystallen, die von einem Punkte am Rande der Flüssigkeit ausgehen und fächerförmig die Flüssigkeit durchziehen. Die Salze dieser Säure sind noch nicht so weit untersucht, dass ich über die Natur dieser Säure etwas Bestimmtes angeben kann. Bei der trockenen Destillation liefert sie Citraconsäure, aber wenig von anderweitigen Producten.

XLVIII.

Studien über Affinität in Ferridacetat-Lösungen, ohne Veränderung des Aggregatzustandes.

Von

Prof. A. Müller.

Vor sechs Jahren habe ich durch Fresenius' Zeitschr. für analyt. Chem., Jahrg. II, einige Beobachtungen über das Verhalten des Ferridacetats in verschiedenartigen Lösungen mitgetheilt. Zur Erforschung der stattfindenden Affinitätsveränderungen hatte die Anfang der fünfziger Jahre von mir vorgeschlagene, auf Farbencomplementation sich stützende chromometrische Methode gedient und waren jene Beobachtungen die ersten Früchte der Anwendung directen Sonnenlichts.

Die damals gemachten Wahrnehmungen sind mir so interessant gewesen, dass ich im Laufe der seitdem verflossenen Jahre durch wiederholte Controlirungen nach mannichfach verbesserter Methode dieselben sicherer zu stellen, bezüglich zu erweitern mich bemüht habe.

Im Betreff der allgemeinen chromometrischen Methode verweise ich auf die Broschüre: *Das Complementär-Colorimeter**) und die verschiedenen Abhandlungen in diesem Journal; in Kürze sei hier nur erwähnt, dass ich seit der ersten Abhandlung über das Verhalten des Ferridacetats vollständigere Farbenneutralisation und besseren Schutz des beobachtenden Auges angestrebt habe und dass auch durch Verlegung der Untersuchungen aus der Stadt auf das Land die Constanz der Beleuchtung für je eine Versuchsreihe wesentlich gesichert worden ist.

Um den Ueberblick über den Gegenstand meiner heutigen Abhandlung zu erleichtern, verspare ich die möglichst gedrängte Mittheilung der Forschungseinzelheiten auf den Anhang, nämlich über:

A. Den Ursprung, die Darstellung und Zusammensetzung der Versuchslösungen;

*) Nebst Nachträgen, bei G. Ernesti in Chemnitz.

B. die in Millimetern der untersuchten Lösungen gefundene Coloräquivalenz für je einen Beobachtungstag;

C. dieselbe nach erfolgter Reduction auf gleiche Gegenfarbe für alle Beobachtungstage;

D. die aus 3 Beobachtungsperioden abgeleiteten Mittel der Coloräquivalenz sowohl nach Millimeter Lösung als auch nach Atomconstanten in aufsteigender Reihenfolge der letzteren.

Aus diesem umfänglichen Material greifen wir gruppenweise heraus, was (A) nach verschiedenen Richtungen hin die Abhängigkeit der Färbung von der präparativen oder elementaren Zusammensetzung der Lösung durchschauen lässt.

In einem zweiten Abschnitt (B) untersuchen wir, was aus dem Zusammenhang zwischen Färbung und elementarer Zusammensetzung der Lösungen auf die in ihnen während kürzerer oder längerer Zeit stattfindende Atomgruppirung zu näheren Bestandtheilen geschlossen werden kann.

A. Abhängigkeit der Färbung von der elementaren Zusammensetzung der Lösungen.

1) Einfluss des Wassers auf Ferridacetat.

Lösung	Atomgehalt in 100 C.C.		$\frac{m HO . \bar{A}}{n Fe_2O_3 . \bar{A}_3}$	Coloräquivalente Schichten	Atomconstante	Intensitätsverhältniss	Beobachtungszeit
	$Fe_2O_3 . \bar{A}_3$	$HO . \bar{A}$					
A	0,01345	0,0134		3,25 Mm.	0,044	23	9. April bis 9. Mai 1863
c	0,00336	0,0034	1,0	7,35 „	0,024	42	
a'	0,00134	0,0013		16,7 „	0,022	45	
B	0,01210	0,0121	1,0	4,85 „	0,058	17	
a'	0,00302	0,003		12,8 „	0,038	27	
C	0,01210	0,112		6,65 „	0,0805	12,4	
a	0,00302	0,028	9,2	25,6 „	0,0773	12,9	
b	0,00121	0,0112		53,3 „	0,0645	15,5	
E	0,01230	0,0123	1,0	5,88 „	0,0723	14,1	
a	0,00242	0,0024		11,8 „	0,0285	36	

Die 2. und 3. Columne giebt den Gehalt an Ferridacetat und Essigsäure nach den älteren Atomgewichten und H = 1 Grm.;

die 4. Columne entsteht durch Division der 2. durch die 3.;

die 6. durch Multiplication der 2. mit der 5.;

die 7. durch Division von 1,0 durch die 6. Columne.

In allen hier aufgeführten Beispielen hat Wasserzusatz einen merkbaren Einfluss auf die Ferridacetatlösungen ausgeübt; die Intensität der Lösungen ist in kleinerem Verhältniss als dem der Verdünnung geschwächt, also die specifische Intensität, d. h. die Färbkraft einer bestimmten Menge von Eisenoxyd gesteigert worden. Mit dieser Intensitätssteigerung ist eine Veränderung der Farbenqualität verbunden; die intensiveren Lösungen verschlucken aus dem Sonnenlicht mehr Roth und weniger Gelb als die weniger intensiven Lösungen. Eine fernere Veränderung durch Wasserzusatz giebt sich dadurch zu erkennen, dass die verdünnteren Lösungen sich leichter zersetzen als die concentrirteren.

Bei gewöhnlicher Zimmerwärme (17—19° C.) war schon nach 24 Stunden in der Lösung A a eine braune Fällung zu bemerken.

Die Lösung A c zerfiel vollständig binnen 3 Tagen, die Lösung B a schon binnen *eines* Tages, während in den concentrirteren Lösungen A und B selbst nach 8 Tagen noch kein Niederschlag sich gebildet hatte. Nichtsdestoweniger befanden auch sie sich in einem labilen Zustand, da ihre Intensität von der Entstehung an zunahm.

Die innere Veränderung der Lösungen scheint ebensowohl durch mechanische Bewegung (Ausgiessen, Schütteln u. s. w.) als durch den Einfluss des Lichts begünstigt zu werden. Im directen Sonnenlicht färbten sich die Lösungen A und B während 2 Stunden merkbar dunkler; die oben in der Tabelle aufgenommenen chromatischen Werthe sind die arithmetischen Mittel aus den Anfangs- und Endbeobachtungen und hängen aufs Innigste mit der zwischen Darstellung und Untersuchung der Lösungen verflossenen Zeit zusammen.

Die Prüfung der schnell ihrer völligen Entmischung entgegeneilenden Lösungen A a', B a' und E a wurde unmittelbar nach der Darstellung begonnen und innerhalb der folgenden 3 Stunden mehrmals wiederholt. A c wurde 2 Tage alt untersucht Die in der Ruhe und im Finstern langsamer sich verändernden Lösungen A und B gelangten erst mehrere Tage nach der Darstellung zur Untersuchung.

In den stärker sauren Lösungen C steht die specifische

Intensität ziemlich weit hinter derjenigen der weniger sauren zurück und wird auch durch Wasserzusatz viel weniger verändert.

2) Einfluss der Essigsäure.

Lösung	Atomgehalt in 100 C.C. $Fe_2O_3 . \bar{A}_3$	Atomgehalt in 100 C.C. $HO . \bar{A}$	$\frac{m HO . \bar{A}}{n Fe_2O_3 . \bar{A}_3}$	Colorîquivalente Schichten	Atomconstante	Intensitätsverhältniss	Beobachtungszeit
A	0,01345	0,0134	1,0	3,25 Mm.	0,044	23	9. April bis 9. Mai 1863
e	0,01076	0,348	32,4	7,03 „	0,076	13,2	
d	0,00336	0,380	113,5	22,1 „	0,074	13,5	
B	0,01210	0,0121	1,0	4,85 „	0,058	17	
C	0,01210	0,112	9,2	6,65 „	0,0805	12,4	
D	0,01512	0,435	28,8	5,23 „	0,0785	12,8	
C	0,01210	0,112	9,2	6,65 „	0,0805	12,4	
c	0,00121	0,347	287	66,6 „	0,0799	12,5	
D	0,01512	0,435	28,8	5,23 „	0,0785	12,8	
b	0,00151	0,378	252	54,3 „	0,0819	12,2	
E	0,0123	0,0123	1,0	5,88 „	0,0723	14,1	
c	0,0061	0,256	42	12,8 „	0,0774	12,9	

Im Ganzen wird durch Essigsäurezusatz die specifische Intensität geschwächt und zwar um so mehr, je grösser sie in der weniger sauren Lösung war. Dem zweiten Theil dieser Regel ordnen sich nicht unter: Ae, D und Cc. Letztere Ausnahme dürfte in einem Versuchsfehler begründet sein, da die Werthe für Cc nur auf eine einzige Beobachtung und zwar aus der ersten Periode der Anwendung directen Sonnenlichts sich stützen. Auf die den Grenzen der Versuchsfehler sehr naheliegenden Unterschiede der erstgenannten Lösungen kommen wir später zurück.

3) Einfluss schwefelsaurer und essigsaurer Alkalisalze.

Aus der Zusammenstellung (s. Tabelle p. 325) geht hervor, dass die specifische Intensität durch Alkalisulfat und -acetat wenig oder nicht geändert wird in stark essigsauren Lösungen, merkbar aber in schwach sauren und zwar ähnlich wie durch Wasserzusatz, d. h. dass die specifische Intensität schwach saurer Ferridacetatlösungen durch Zusatz von Alkalisulfat und -acetat gesteigert wird. Die Intensitätsver-

Lösung	Atomgehalt in 100 C.C.			$\frac{m HO . \bar{A}}{n Fe_2O_3 . \bar{A}_3}$	$\frac{p\left(\begin{matrix} Na \\ H_4N \end{matrix}\right\} O . \left\{\begin{matrix} SO_3 \\ \bar{A} \end{matrix}\right)}{n Fe_2O_3 . \bar{A}_3}$	Coloräquivalente Schichten	Atomconstante	Intensitätsverhältniss	Beobachtungszeit
	$Fe_2O_3 . \bar{A}_3$	$NaO . SO_3$	$\left.\begin{matrix} Na \\ H_4N \end{matrix}\right\} O . \bar{A}$						
XI	0,00335	—	—	> 80?	—	24,4 Mm.	0,0817	12,2	11. Nov. 1865 bis 9. Sept. 1868
IV	0,0101	—	—	88,5	—	8,12 „	0,0820	12,2	
VIf	0,0042	0,013	0,0006	30,5	3,24	19,6 „	0,0826	12,1	
De	0,0030	0,015	0,0037	28,8	6,23	27,4 „	0,0827	12,1	
De	0,0030	0,015	0,0037	28,8	6,23	26,0 „	0,0785	12,7	9. April bis 9. Mai 1868
d	0,0030	0,015	0,020		11,7	26,2 „	0,0791	12,6	
E	0,0123	—	0,0123	1,0	1,0	5,88 „	0,0723	14,1	
B	0,0121	0,060	0,0148		6,2	4,85 „	0,058	17	
A	0,0134	0,067	0,0864		11,4	3,25 „	0,044	23	

schiedenheiten der stark sauren Lösungen XI, IV, VIf, Dd und De liegen der Fehlergrenze allzunah, um hier eine weitere Erörterung zu verdienen.

An die letztgenannten stark sauren Lösungen reiht sich die Lösung Cd, welche aus C durch Zusatz von 3,3 At. (auf 1 At. Ferridacetat) erst mit Ammoniak gefällter, dann mit überschüssiger Essigsäure wiederhergestellter Kalithonerdealaunlösung und Essigsäurehydrat gebildet worden war, also ausser ziemlich vieler freier Essigsäure eine grosse Menge schwefelsaurer und essigsaurer Salze (18 At. von ersterem und über 4 von letzterem auf 1 At. Ferridacetat) enthielt. Ihre Atomconstante wurde gefunden anfänglich zu 0,081,

später zu 0,080, also das Intensitätsverhältniss zu 12,3 und 12,5; demnach zwischen den entsprechenden Werthen von IV und Dd. Rücksichtlich des Einflusses des in Cd enthaltenen Aluminiumacetats siehe weiter unten.

4) Einfluss der schwefelsauren Magnesia.

Lösung	Ferridacetat-Atome in 100 C.C.	$\frac{m HO . \bar{A}}{n Fe_2O_3 . \bar{A}_3}$	$\frac{p MgO . SO_3}{n Fe_2O_3 . \bar{A}}$	Coloräquivalente Schichten	Atomconstante	Intensitätsverhältniss	Beobachtungszeit
Cc	0,00121	287	—	66,6 Mm.	0,0799	12,5	9. April bis 9. Mai 1863
e	0,00302	35,3	4,17	26,5 „	0,0800	12,5	
De	0,00302	28,8	—	26,5 „	0,0800	12,5	9. Apr. 1863 bis 13. Febr. 1865
f	0,00756		2,64	10,55 „	0,0798	12,5	

Hiernach erscheint in essigsäurereicher Lösung der Zusatz von schwefelsaurer Magnesia als ganz indifferent, doch ist zu bemerken, dass die für Cc und Ce gefundenen Werthe auf nur einmaliger Beobachtung beruhen, dass aber die wiederholten Prüfungen der Lösungen De und Df eine allmähliche Veränderung der Färbung erkennen lassen. Wir kommen darauf zurück.

5) Einfluss der Alkalichlorüre.

Lösung	Ferridatome in 100 C.C.	$\frac{m HO . \bar{A}}{n Fe_2O_3 . \bar{A}_3}$	$\frac{q \left(\begin{smallmatrix} Na \\ Ca \end{smallmatrix}\right) Cl}{n Fe_2O_3 . \bar{A}_3}$	Coloräquivalente Schichten	Atomconstante	Intensitätsverhältniss	Beobachtungszeit
Cc	0,00121	287	—	66,6 Mm.	0,0799	12,5	9. April bis 9. Mai 1863
f	0,00242	61	12,8 CaCl	33,1 „	0,0801	12,5	
De	0,00302	28,8	—	26,0 „	0,0785	12,7	
c			107 NaCl	26,1 „	0,0788	12,7	

Aus der mit Zusatz von Chlorcalcium dargestellten Lösung Cf krystallisirte bereits vor der chromatischen Prüfung eine bedeutende Menge Gyps aus; man hat sie daher als eine gypshaltige Ferridacetatlösung zu betrachten, welche mit Chlornatrium und Chlorcalcium nebst Chlorammonium (?) gemischt ist.

Weder in dieser noch in der anderen Alkalichlorür haltenden Lösung Dc macht sich im Vergleich mit den chlorür-

freien Lösungen Cc und De eine chromatische Verschiedenheit bemerkbar.

6) Einfluss von Ammoniumchlorür oder -nitrat nebst Ammoniumacetat.

Zur Lösung dieser Frage diente die bereits erwähnte stark saure reine Ferridacetatlösung IV;

ferner die Ferridlösung III a, welche aus möglichst neutralem, nur wenig Chlorbaryum enthaltenden Eisenchlorid, durch Fällung mit wenig Ammoniak und Wiederaufnahme des Niederschlags in starkem Ueberschuss von Essigsäure dargestellt, also relativ arm an Chlorammonium und noch ärmer an Ammoniumacetat war;

ferner die Lösung III, welche ähnlich der vorigen aber aus saurem Eisenchlorid und mit einigem Ueberschuss von Ammoniak bereitet, also reicher an Chlorammonium und Ammoniumacetat war;

endlich die Lösung II A, die sich von der letztaufgeführten III dadurch unterschied, dass sie aus einer starksauren Ferrid*nitrat*- (statt Chlorid-) Lösung gewonnen worden war, also ausser Ferridacetat und freier Essigsäure eine beträchtliche Menge Ammoniumnitrat und -acetat enthielt.

Lösung	Ferrid-atome in 100 C.C.	Coloräquivalente Schichten	Atom-constante	Intensitäts-verhältniss	Beobachtungszeit
IV	0,0101	8,12 Mm.	0,0820	12,2	11. Nov. 1865 bis 9. Sept. 1868
III a	0,0057	14,5 „	0,0824		
III	0,0102	7,65 „	0,0783	12,7	23. Mai 1863 bis 9. September 1868
II A	0,0051	15,35 „	0,0785		

Es muss nach IV und III a geschlossen werden, dass in stark sauren Ferridacetatlösungen eine geringe Menge Ammoniumchlorür und -acetat chromatisch indifferent ist, und nach III und II A, dass Ammoniumnitrat sich dem Ammoniumchlorür gleich verhält. Dass die Intensität der beiden letztgenannten Lösungen diejenige der beiden ersten übertrifft, kann wohl nur aus ihrem grossen Gehalt an Ammoniumacetat bei unzureichendem Essigsäuregehalt erklärt werden, vgl. Cap. 3.

Zur Stütze obiger Schlussfolgerungen kann das Verhalten von 2 anderen Lösungen angeführt werden, welche durch Versetzen von etwas thonerdehaltigem Eisenchlorid mit wenig überschüssigem Ammoniak und stark überschüssiger Essigsäure gewonnen worden waren. Ihre Intensität wurde bestimmt sowohl in diesem Zustande als auch nach vorgenommener Veränderung ihrer Beimischungen.

Von der Lösung No. 15, welche 0,436 Grm. oder 0,00548 At. Eisenoxyd in 100 C.C. enthielt, wurde nämlich ein Theil mit 0,07atomiger Salmiaklösung also von $\frac{0,0700}{0,0055} = 12,7$facher Concentration auf das doppelte Volumen gebracht = Lösung 15a;

ein anderer Theil mit 0,028atomiger Natriumacetatlösung (also von $\frac{0,028}{0,0055} = 5,1$facher Concentration) in gleichem Maasse verdünnt = 15b.

Aus der zweiten Lösung (No. 17) aber wurde das Eisenoxyd (0,253 Grm. = 0,0032 At. Fe_2O_3 in 100 C.C.) durch Ammoniak ausgefällt, abfiltrirt, durch concentrirte Essigsäure wieder gelöst und mit Wasser auf das Volum der ursprünglichen Lösung gebracht = No. 17a.

Als *coloräquivalente Schichten* ergaben sich

für No. 15	14,93 Mm.	den 6. März 1866
„ „ 15a	30,5 „	
„ „ 15b	29,6 „	
„ „ 17	25,3 „	den 24. September 1866
„ „ 17a	25,6 „	den 5. October 1866.

(Die Beobachtung vom 5. October ist nach Lösung No. III auf die Sonnenfarbe des 24. September reducirt worden, der Unterschied betrug übrigens nur 0,0025.)

Das Verhalten der Lösungen 15, 15a und 15b zeigt, dass die auf *gleiche* Concentration bezogene Intensität durch Salmiak etwas erniedrigt, durch Natriumacetat etwas erhöht worden ist; das Verhalten der Lösungen 17 und 17a lehrt, dass die Intensität der *reinen* Ferridacetatlösung 17a ein Weniges niedriger ist, als diejenige der Ammoniumacetat und -chlorür haltenden Lösung 17. Ausser der Verschiedenheit

der Intensität zeigte sich auch eine solche der Nuance; wir kommen darauf zurück.

7) Einfluss der Phosphorsäure.

Lösung	Ferridatome in 100 C.C.	$\frac{n(NaO)_2 . HO . PO_5}{n Fe_2O_3 . \overline{A}_3}$	Coloräquivalente Schichten	Atomconstante	Intensitätsverhältniss	Beobachtungszeit
A e	0,01076	—	7,03 Mm.	0,0756	13,2	9. April bis 9. Mai 1863
f	0,01057	0,1	7,18 „	0,0757		
II A	0,0051	—	15,35 „	0,0784	12,75	
II A a	0,00505	0,1	15,1 „	0,0764	13,1	

Sonach hat die zugesetzte Phosphorsäure die Intensität der Lösung A e unverändert gelassen, dagegen diejenige der Lösung II A etwas gesteigert. Bezüglich der Nuance unterschieden sich in beiden Fällen die phosphorsäurehaltigen Lösungen von den phosphorsäurefreien durch einen merklichen Zuwachs an Gelb.

B. Abhängigkeit der Zusammensetzung der Eisenoxydverbindungen von der Zusammensetzung der Lösungen.

In den einfachsten hier vorliegenden Fällen, nämlich Lösung IV, XI und 17 a, ist Eisenoxydhydrat in Essigsäure und Wasser aufgelöst worden; es ist dadurch eine blutrothe Flüssigkeit entstanden von qualitativ und quantitativ bestimmter Färbung, als deren Ursache kein Chemiker zweifeln wird eine chemische Verbindung zwischen Eisenoxyd und Essigsäure, nämlich Ferridacetat, anzunehmen. Einige der übrigen Lösungen sind in ähnlicher Weise entstanden, d. h. durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in Essigsäure, jedoch so, dass ersteres die Zersetzungsproducte seiner ursprünglichen Lösung (Salmiak und Ammoniumnitrat) mit in die entstehende Ferridacetatlösung hinüber nahm, im Gemenge mit dem Acetat des Fällungsmittels (Ammoniumacetat). Andere Lösungen sind durch Vermischen eines Eisenoxydsalzes mit Alkaliacetat erzeugt worden, andere haben überdies eine Vermengung mit verschiedenen farblosen Salzen erfahren. *Alle* Lösungen erscheinen dem unbewaffneten Auge blutroth in grösserer oder geringerer Farbenstärke, *alle* könnten oder

sollten sogar nach der gewöhnlichen Stöchiometrie ihre Färbung dem sogenannten neutralen Ferridacetat ($Fe_2O_3 . \bar{A}_3$ nach der alten Schreibweise), wo nicht einem saureren Acetat, verdanken — aber was sagt die Chemie angesichts der chromometrisch nachgewiesenen qualitativen und quantitativen Unterschiede des in den verschiedenen Lösungen vermutheten Ferridacetats?

Wenn die Färbung eines Körpers d. i. dessen Einfluss auf durchgelassenes oder zurückgeworfenes Licht in causalem Verhältniss zur Anordnung seiner kleinsten Theilchen steht — und daran zweifelt wohl Niemand! — so muss aus einer Veränderung der Farbe rückwärts auf eine Veränderung des atomistischen Baues geschlossen werden. Versuchen wir, was sich aus den mitgetheilten unter gleichbleibenden physikalischen Bedingungen angestellten chromatischen Beobachtungen auf den Chemismus der Lösungen schliessen lässt.

Wir haben aus den drei ersten Gruppirungen der chromatischen Messungen erfahren:

a) dass die specifische (d. h. die auf gleiche Eisengehalte reducirte) Intensität des Ferridacetats durch Verdünnung der Lösung mit Wasser zunimmt;

b) desgleichen (in schwach sauren Lösungen) durch Zusatz von neutralem Alkaliacetat und -sulfat;

c) dass sie aber abnimmt durch Vermehrung der freien Essigsäure; so wie

d) dass die Färbung mit dem Wachsen der specifischen Intensität (bis auf wenige Ausnahmen) einen mehr gelben Ton annimmt. Nebenbei ist angeführt worden, dass

e) die specifisch intensivsten Lösungen am geneigtesten zu einer mit Ausscheidung des Eisenoxyds verbundenen Selbstentmischung sind.

Nach Beobachtung b könnte man sich zu dem Schluss verleiten lassen, dass für vollständige Umwandlung des Ferridsulfats in das Acetat eine grössere Menge Alkaliacetat nöthig sei, als dem einfachen stöchiometrischen Verhältniss entspricht — wenn nur auch die Intensität der reinen aber stark sauren Ferridacetatlösungen IV und XI diejenige aller übrigen Lösungen überträfe! In Wirklichkeit aber gehören

Lösung IV und XI zu den wenigst intensiven und dieser Umstand zwingt uns, die Schlussfolgerungen von der reinen Ferridacetatlösung aus anzufangen.

Man hat nun die Wahl als Ursache ihrer Färbung saures oder neutrales Ferridacetat anzunehmen.

Da eine verdampfende Lösung von Ferridacetat nicht neutrales sondern basisches Salz hinterlässt und somit eine geringe Verwandtschaft zwischen Eisenoxyd und Essigsäure bekundet, hat die Existenz eines sauren Ferridacetats in der Lösung wenig Wahrscheinlichkeit für sich; ich glaube vielmehr, dass die stark sauren Lösungen IV und XI nur das neutrale Acetat $Fe_2O_3 . \bar{A}_3$ enthalten, vielleicht nicht einmal alles Eisenoxyd mit so viel Essigsäure verbunden, sondern zum Theil als basisches Salz.

Von diesem Grunde aus schliesse ich weiter, dass die specifisch intensiveren Lösungen ihre mehr gelbe Färbung basischem Ferridsalz verdanken. Wenn die, an sich farblosen oder wenig gefärbten, salpetersauren, salzsauren und schwefelsauren Eisenoxydlösungen durch gesteigerten Alkalizusatz, d. h. durch Wegnahme von Säure, allmählich dunkelbraun gefärbt und endlich bis zur Ausfällung von Eisenoxyd verändert werden, warum sollte nicht dem ähnlich Ferridacetat bräunlich und dunkler gefärbt werden in dem Maasse, als es basischer wird und dem Punkte freiwilliger Eisenoxydabscheidung sich nähert?

Die beobachtete Steigerung der Intensität durch *Wasser*zusatz würde somit auf einer hierdurch verursachten Zerlegung des neutralen Ferridacetats, die Schwächung durch *Essigsäure*zusatz auf dem entgegengesetzten Processe, d. h. auf Ueberführung eines basischen Ferridacetats in neutrales beruhen. Beide Processe können rein mechanisch aufgefasst werden: je weiter die Moleküle des Eisenoxyds und der Essigsäure durch zwischentretende Wassermoleküle räumlich von einander getrennt werden, desto weniger gravitiren sie gegeneinander. Es ist aber auch eine chemische Anziehung zwischen Wasser und Essigsäure über die herkömmlich angenommenen Essigsäurehydrate nicht unwahrscheinlich.

Eine solche chemische Anziehung ist unzweifelhaft für die intensitätssteigernde Wirkung der *schwefelsauren* und *essigsauren Alkalien* zu behaupten. Von beiderlei Salzen sind saure Verbindungen bekannt. Die Lösung von Natriumacetat in Essigsäure muss als Biacetat, die von Natriumsulfat in Essigsäure als Bisulfat und Biacetat enthaltend angesehen werden. Bei dem grossen Affinitätsunterschied zwischen Eisenoxyd und den Alkalien hat es für mich nichts Befremdliches, dass aus neutralem Ferridacetat Essigsäure an zugemischtes Natrinmsulfat übergeht unter Erzeugung von basischem Ferridacetat. Ist dagegen genug freie Essigsäure vorhanden, so schützt diese das Ferridacetat vor Essigsäureentziehung durch Alkalisulfat und -acetat.

Nach gleichem Gesichtspunkt fasse ich das Verhalten des *Magnesiumsulfats* in stark saurer Ferridacetatlösnng auf; es ist durch diesen Zusatz im Mittel der zwei ersten Beobachtungsperioden vom 9. April 1863 bis 13. Februar 1865 (p. 326) keine chromatische Veränderung bewirkt worden. Ueber sein Verhalten in schwachsaurer Lösung wage ich keine bestimmte Ansicht zu äussern, ob es dem Ferridacetat Säure entziehen wird zur Bildung von saurem Salz? oder ob die Affinitätsgrössen der Magnesia und des Eisenoxyds einander nahe genug stehen, dass zwischen Magnesiumsulfat und Ferridacetat ein theilweiser Austausch der Säuren stattfinden kann, wie er zwischen Aluminiumsulfat oder -chlorid und Ferridacetat mit Sicherheit vorausgesetzt werden darf?

Ich möchte letzteres, nämlich theilweise Bildung von basischem Ferridsulfat, für wahrscheinlich halten und zwar nicht nur für das Sulfat des Magnesium, sondern sogar für das des Natrium, weil einerseits die magnesiahaltige Lösung Df in der letzten Beobachtungsperiode wesentlich intensiver erscheint als die magnesiafreie De und weil andererseits in einer gut gewaschenen Fällung, welche aus den stark basischen natronhaltigen Lösungen Aa, Ba u. s. w. freiwillig sich abgeschieden hatte, ein nicht unbedeutender Schwefelsäuregehalt nachgewiesen worden ist, nämlich 0,0247 Grm. Schwefelsäure (nach 0,0720 Grm. Baryumsulfat) auf 0,554 Grm. Eisenoxyd, also 1 At. Schwefelsäure auf 11 At. Eisenoxyd.

Bezüglich der stark sauren Lösungen, welche die Elemente von *Alkalisulfat* enthalten, muss nach ihrer chromatischen Uebereinstimmung mit reiner Ferridacetatlösung angenommen werden, dass, wenn nicht sämmtliche Schwefelsäure, so doch wenigstens 99 Hundertstel an Alkali gebunden sind und höchstens 1 Hundertstel an Eisenoxyd — trotzdem, dass, wie an anderem Orte mitgetheilt worden ist, Essigsäure aus Ferridsulfat Schwefelsäure auszutreiben vermag und also wohl auch Alkalipolysulfat sollte zersetzen können, besonders in Gegenwart einer grossen Menge von Ferridacetat, welches jedenfalls mehr Anziehungskraft für Schwefelsäure hat als Wasser.

Aus den mitgetheilten chromometrischen Beobachtungen geht ferner hervor, dass reine *Alkalichlorüre* stark saure Ferridacetatlösungen nicht merkbar verändern.

Da, so viel man weiss, die Alkalien keine sauren Chlorüre bilden und darin die Salzsäure sich wesentlich von der Schwefelsäure unterscheidet, so ist es nicht auffällig, dass die salzsauren Alkalien, abweichend von den neutralen Sulfaten, das Verhältniss zwischen Säure und Basis des Ferridacetats unverändert lassen. Dagegen könnte man vermuthen, dass ein Theil des Alkalichlorürs durch überschüssige Essigsäure in Acetat und Salzsäure zerlegt werde, welche ihrerseits theilweise auf das Ferridacetat einwirke und Eisenchlorid bilde. In reinen Eisenchloridlösungen erzeugt zugesetzte Essigsäure nach directen Versuchen in der That eine nicht unbedeutende Menge Ferridacetat, aber fast die Hälfte *weniger* als in Ferridsulfatlösungen, wie ich in einer späteren Abhandlung zeigen werde. Neben Alkaliacetat scheint indess Eisenchlorid nicht oder doch nur spurenweise bestehen zu können; denn abgesehen davon, dass die Existenz des Eisenchlorids in unseren Objectlösungen durch Veränderung der Intensität sich verrathen hätte, würde auch die Farbenqualität afficirt worden sein, da Eisenschlorid dem Ferridacetat chromatisch noch ferner steht als Kaliumbichromat.

Wenn für *Chlorammonium* keine gegenseitige Zersetzung mit Ferridacetat beobachtet worden ist, so befremdet das Ausbleiben dieser Reaction noch weniger beim *Chlorcalcium*, da



dem Calcium eine grössere Verwandtschaft zum Chlor beizulegen ist, als dem Ammonium.

Ueber den Einfluss von *Alkalinitrat* auf Ferridacetat ist nur mit einer einzigen Lösung, II A, experimentirt worden; bis auf weiteres ist anzunehmen, dass es sich wie Alkalichlorür verhält. Es harmonirt diese Annahme ebensowohl mit der Stellung, welcher man der Salpetersäure zwischen Salzsäure und Schwefelsäure einzuräumen pflegt, als auch mit den Chromatismus des (farblosen) Ferridnitrats.

Wenn nach dem Bisherigen geschlossen werden muss, dass Ferridsulfat durch Alkaliacetat in Ferridacetat verwandelt wird, so ist auch in Lösung Cd das *Aluminiumsulfat* als in Aluminiumacetat übergeführt anzunehmen; dieses aber kann sich gegen Ferridacetat nicht anders denn als saures Alkaliacetat verhalten d. h. indifferent.

Von der *Phosphorsäure* haben wir in 2 Fällen erfahren, dass sie die Nuance des Ferridacetats verändert, durch Substitution von Gelb statt Roth; in einem Falle, II A a, war damit eine Intensitätssteigerung verbunden.

Da der bei Vermischung der Ferridacetatlösung mit Natriumphosphat entstehende Niederschlag fast farblos ist, sollte nach seiner Wiederauflösung die Nuance des Ferridacetats nicht verändert, die Intensität aber vielmehr vermindert als gesteigert gefunden werden. Dadurch, dass diese Erwartungen nicht erfüllt werden, ist man gezwungen zu schliessen, dass das niedergeschlagene Ferridphosphat nicht unverändert gelöst wird, sondern erst nach geschehener Ueberführung in eine basische Verbindung, trotz des grossen Ueberschusses von freier Essigsäure. Die Entstehung eines basischen Phosphats wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass in beiden phosphorsäurehaltigen Lösungen A f und II A a allmählich (im Laufe mehrerer Jahre) eine braune Fällung sich gebildet hat, nicht aber in den phosphorsäurefreien Mutterlösungen A e und II A. Aus nahe liegenden Gründen können die eben besprochenen Veränderungen der viel freie Essigsäure haltenden Lösungen nicht vom Alkali des geringen Natriumphosphatzusatzes abgeleitet werden. In Lösung A e hat die Phosphorsäure wohl deshalb die Intensität nicht ge-

steigert, weil letztere ohnedies eine höhere war als in II A a mit Phosphorsäure.

Einfluss der Zeit auf Ferridacetatlösungen.

Es ist erwähnt worden, dass in den Lösungen A e und II A im Augenblick der Mischung mit Natronphosphat eine weisse Fällung sich bildete, aber dass sie binnen Kurzem wieder verschwand, ferner dass die phosphathaltigen Lösungen A f und II A a im Laufe der Jahre aufs Neue einen Niederschlag absetzten, indess keinen weissen (neutralen), sondern einen braunen (basischen). Es ist ebenfalls erwähnt worden, dass die schwach sauren Lösungen A a, A c und B a binnen weniger Tage vollständig zerfielen, E a aber binnen einem halben Monat und E binnen 9 Monaten viel Eisenoxyd ausschieden. An sie reibt sich Lösung C a an, in welcher während $5^1/_2$ Jahre ein geringer brauner Absatz entstand. Wie bei den ihrer Zersetzung schnell entgegeneilenden Lösungen eine Zunahme der Intensität beobachtet worden ist, so hat auch in den Fällen einer langsameren Zersetzung die vor sich gehende Molekularveränderung durch chromatische Veränderungen mehrfach sich kund gegeben. Die Atomconstante von Ca ist in den 3 Beobachtungsperioden von 0,077 auf 0,076 und 0,075 gefallen, demnach die specifische Intensität im umgekehrten Verhältniss gestiegen.

Die Atomconstante von II A a hat sich von 0,077 (dem Mittel der beiden ersten Perioden) auf 0,075 in der 3. Periode verändert; dagegen zeigt Lösung A f ein stetiges Wachsen der Atomconstanten von 0,076 auf 0,077 und 0,078. Die Abnahme der specifischen Intensität in A f ist durch reichliche Abscheidung des färbenden Eisenoxyds zu erklären; die Zunahme aber in II A a und besonders C a durch Ueberwiegen gesteigerter Basicität über Eisenabscheidung.

Ebenso glaube ich die chromatischen Veränderungen derjenigen Lösungen auffassen zu müssen, welche des handgreiflichen Zeugnisses eines entstehenden Niederschlags für stattfindende Molekularumsetzungen entbehren. Z. B. zeigt C f durch die Atomconstanten 0,0801, 0,0808 und 0,0813 einen allmählichen Uebergang von basischem Ferridacetat in neutrales an, desglei-



chen Ec mit 0,077, 0,078 und 0,081. Beide sind aus weniger sauren Lösungen unter Essigsäurezusatz gebildet worden.

Im Widerspruch hiermit scheint die Lösung De sich zu befinden, welche durch Verdünnung mit Wasser, ohne Essigsäurezusatz, aus D entstanden ist, also basischer werden oder wenigstens unverändert bleiben sollte, aber durch die Zunahme ihrer Constanten von 0,079 zu 0,082 und 0,083 einen allmählichen Uebergang aus basischem Acetat in neutrales anzeigt. Die Erklärung muss im Chromatismus der Mutterlösung D gesucht werden. Nach ihren entfernteren Bestandtheilen hätte die sehr saure Lösung D, welche aus concentrirter Alaun- und Natriumacetatlösung mit Zusatz von 25 Volumprocenten Eisessig dargestellt war, weniger basisches Ferridacetat enthalten sollen als die weniger saure Lösung C. Die chromatische Analyse aber hat durch die Constante 0,0785 für D und 0,0805 für C das Gegentheil dargethan. Ob nun der Grund darin liegt, dass das basische Ferridacetat, welches beim Vermischen von schwach angesäuerter Eisenalaunlösung mit Natriumacetat entsteht (vergl. Lösung B), in der sehr concentrirten Lösung D zu wenig Beweglichkeit der Atome gehabt hat, um in das (für verdünntere Lösungen beobachtete) chemische Gleichgewicht überzugehen oder ob in sehr concentrirten Lösungen bei starkem Ueberschuss von Essigsäure ein anderes chemisches Gleichgewicht, als das hier allgemein beobachtete, stattfinde, wage ich nicht zu entscheiden. Auf der einen Seite wirkt concentrirte Essigsäure innerhalb enger Grenzen des Wassergehalts entweder stark zersetzend auf Ferridsulfat (unter Bildung von Ferridacetat) oder wieder vereinigend auf dessen Bestandtheile (durch Ausfällung von Ferridsulfat, welches in concentrirter Essigsäure unlöslich ist). Auf der anderen Seite ist das Eisenoxyd der Mutterlösung D (entgegen allen übrigen Beobachtungen) um so leichter und vollständiger in neutrales Salz übergegangen, je mehr dieselbe mit Wasser verdünnt wurde.

D, concentrirt, hatte die Atomconstante von . . . 0,0785,
De, 5-fach verdünnt, hatte sogleich die Atomconst. von 0,0785,
endlich „ „ „ 0,0827,
Da, 10-fach verdünnt, hatte sogleich „ „ „ 0,0801.

Das Verhalten der mit Magnesiumsulfat versetzten Df mit erst steigender, dann fallender Atomconstante, nämlich 0,0794, 0,0802 und 0,0780, könnte man so deuten, dass in ihr anfänglich wie in der Schwesterlösung De die Gravitation nach der chemischen Gleichgewichtslage zwischen Eisenoxyd und überschüssiger Essigsäure d. i. nach völliger Verwandlung in neutrales Ferridacetat vorwaltete, schliesslich aber durch die allmählich beschleunigte Gravitation der Schwefelsäure des Magnesiasalzes nach dem Eisenoxyd zu theilweiser Bildung basischen Ferridsulfats überholt wurde.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigen auch die Lösungen Ad und Ae. Beide waren aus der stark basischen Lösung A durch Essigsäurezusatz dargestellt worden, beide mit starkem Wachsen der Atomconstanten, von 0,044 für A auf 0,0742 für Ad und 0,0756 für Ae. Die Constante der letzteren hielt sich längere Zeit ziemlich gleich, ging aber allmählich auf 0,0734 herunter. Die Constante von Ad dagegen stieg nach der ersten Beobachtung ziemlich bedeutend, blieb dann längere Zeit gleich und fiel endlich wieder auf die anfängliche Grösse, nämlich:

$$0{,}00336 \times \begin{cases} 20{,}6 = 0{,}069, \text{ den 13. April 1863} \\ 23{,}6 = 0{,}079, \text{ den 15. April 1863} \\ 23{,}1 = 0{,}078, \text{ den 13. Februar 1865} \\ 20{,}7 = 0{,}069, \text{ den 16. August 1868.} \end{cases}$$

Der Grund der rückläufigen Bewegung ist mir völlig dunkel.

Lösung II A hat sich ausnehmend gleichmässig verhalten.

Lösung III ist anfänglich etwas intensiver geworden, aber endlich ziemlich auf den Ausgangspunkt zurückgekehrt. Lösung Cd hat in den beiden ersten Perioden ähnlich wie III sich verändert.

Die besprochenen Veränderungen der Ferridacetatlösungen in der Zeit lassen sich theilweise auf eine auch in Lösungen stattfindende chemische Trägheit zurückführen. Wo es sich um Veränderungen des Aggregatzustandes handelt, ist die chemische Trägheit alltäglich zu beobachten; es ist leichter, einen Niederschlag zu erzeugen, als denselben wieder aufzulösen. In Lösungen findet die Ausgleichung chemischer

Gleichgewichtsstörungen schneller statt, aber bei unbedeutender Verrückung der Gravitationspunkte immerhin langsam.

Die Veränderungen des Ferridacetats können aber auch theilweise von äusseren Einflüssen abhängen, hauptsächlich von Temperaturwechsel. Im Ganzen hat die Temperatur der Lösungen sich selten viel von 18° C. entfernt. Die schnell vorübergehenden Abkühlungen während der Messung bei extremer Winterkälte abgerechnet ist die Temperatur jedoch eine wesentlich niedrigere gewesen im Frühjahr 1864 beim Umbau des Laboratorium und im Winter 1867—68 während einer längeren Reise. Wesentlich höher dagegen war die Temperatur während des heissen Sommers 1868.

Auf stark saure Ferridacetatlösungen scheint Temperaturwechsel nicht einzuwirken, in hohem Grade aber auf Lösungen mit sehr labilem chemischen Gleichgewicht, z. B. auf essigsaure Lösungen von Ferridsulfat.

Die erschöpfende Erörterung dieser Frage muss besonderen Versuchen vorbehalten bleiben, wie denn überhaupt jede einzelne der behandelten Beziehungen ihre eigene Versuchsreihe verlangt, ehe sie in einigermaassen befriedigender Klarheit dargestellt werden können. Dabei dürfte eine noch kurz zu besprechende Erscheinung eine nähere Beleuchtung verdienen.

In der Regel zeichnen sich schwach saure (basische) Ferridacetatlösungen durch gelbliche Nuance, stark saure (neutrale) durch reineres Roth aus — dem entgegen hat die Lösung A e zu den wenigst gelben gehört.

Ferner besassen einige stark saure Lösungen eine hochrothe Nuance, zu deren (chromatischer) Neutralisation die für ähnliche Lösungen benutzte Complementärfarbe zu wenig Grün enthielt, in auffallender Weise die salmiakhaltige Lösung No. 17, während die salmiakfreie 17 a sich wie gewöhnlich verhielt;

desgl. die der Lösung 17 ganz ähnlich zusammengesetzte No. 18;

desgl. die mit Natriumacetat versetzte Lösung 15 b, gegenüber der salmiakreichen 15 a und noch mehr gegenüber der salmiakarmen No. 15.

Hat man es in diesen Lösungen mit Ferridacetaten anderer Atomgruppirung oder anderen Säuregehalts oder mit Doppelverbindungen von Ferridacetat und Alkalisalzen zu thun?

Es ist dies eine interessante Frage, aber nur eine von den unzähligen über die Gesetze der chemischen Affinität, deren Enthüllung eben so sehr das Ziel der theoretischen Chemie ausmacht als das fruchtbarste Feld chromometrischer Forschung!

Als *Errungenschaften für die Affinitätslehre* glaube ich aus meinen hiermit vorgelegten Untersuchungen folgende Sätze aufstellen zu dürfen:

1) Für den Bestand des neutralen Ferridacetats ($Fe_2O_3 . \bar{A}_3$) in wässeriger Lösung bedarf es der Gegenwart einer bedeutenden Menge freier Essigsäure.

2) Letztere muss um so reichlicher vorhanden sein, je mehr Salze zugegen sind, welche durch Bildung saurer Salze Säure zu binden vermögen, z. B. Alkaliacetate und -sulfate.

3) Entgegen der gewöhnlichen Annahme (nach dem Berthollet'schen Gesetze) tauscht in stark essigsaurer Lösung das Ferridacetat nicht oder doch kaum merkbar seine Säure mit den Sulfaten des Kalium, Natrium, Ammonium und Magnesium; ebensowenig mit den Chlorüren des Natrium, Ammonium, Baryum und Calcium oder dem Nitrat des Ammonium — oder mit anderen Worten: unter den eingehaltenen Bedingungen ist die Anziehungskraft des (schwach basischen) Eisenoxyds durch seine Verbindung mit der massenhaft vorhandenen (relativ schwachen) Essigsäure hinreichend abgeschwächt worden, um die starken Säuren (Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure) den starken Basen (Alkalien und alkalischen Erden) bis auf unmerkliche Mengen zu überlassen.

4) Dagegen entzieht das in Essigsäure gelöste Eisenoxyd den stärkeren Basen (trotz deren Ueberschuss) die bei gewöhnlicher Temperatur schwächere Phosphorsäure zu einem kleineren oder grösseren Theile, sich mit ihr zu einer *basischen* Verbindung vereinigend, welche allmählich aus der sauren Lösung ausfällt.

5) Eine in Lösungen stattgefundene Störung des Affini-

tätsgleichgewichts kommt um so langsamer zum Austrag, je weniger energisch die reagirenden Verwandtschaftsgrössen sind.

Auf die Folgerungen, welche sich hieraus für die Zusammensetzung der bei agriculturchemischen Wasserculturen benutzten Nährstofflösung ergeben, kann ich jetzt noch nicht näher eingehen. Für die chromometrische Bestimmung des Eisenoxyds als Ferridacetat aber ist als Regel festzuhalten, dass man sie nur in stark essigsaurer Lösung ausführe, mit möglichster Beschränkung des Gehalts an Alkalisulfat und mit Ausschluss von Phosphorsäure.

Anhang.

A. Ursprung, Darstellung und Zusammensetzung der chromometrisch untersuchten Ferridacetatlösungen.

Zur Darstellung dienten folgende Materialien:

1) *Ferridammonsulfat* (Ammoneisenalaun) I, 39,0 Grm.*) reine Krystalle mit 80 C.C. der verdünnten Schwefelsäure No. 5 (um die beim Auflösen des Alauns in Wasser stattfindende Bildung von basischem Ferridsulfat zu verhindern) und Wasser auf 200 C.C.

In 100 C.C. nach der Analyse 3,227 Grm. (= 16,55 p.C. des Alauns) oder 0,04034 At. Fe_2O_3; spec. Gew. = 1,0955.

2) *Ferridnitrat* II (durch Lösen von reinem Eisendraht in

*) Da bei der Chromometrie nicht die bei gewöhnlichen Analysen einfach relativen Gewichtsmengen in Betracht kommen, sondern Gewicht, Volum und Längenmaasse in Berechnung zu nehmen sind, so erwähne ich, dass meine Gewichtsstücke und Längenmaasse aus dem bekannten Atelier des Herrn F. Hugershoff in Leipzig nach Pariser Etalon bezogen und mit denjenigen anderer tüchtiger Mechaniker übereinstimmend befunden worden sind;

dass ich seit 17 Jahren den Raum von 1 Grm. reinen Wassers bei ungefähr 17,5° C. „Cubiccentimeter" benannt habe;

dass die hier ohne Wärmegrade aufgeführten specifischen Gewichte gleich dem in Gramm ausgedrückten Gewicht von 1 solchem Cubiccentimeter bei mittlerer Temperatur von 17—18° sind;

dass mit einem Atom die in Gramm ausgedrückte Aequivalentzahl eines chemischen Körpers nach älterer Schreibweise und H = 1 Grm. gemeint wird.

Salpetersäure 3 Jahre früher erhalten, stark sauer, enthielt Ende 1866 bei einem spec. Gew. von 1,1456 4,088 Grm. = 0,0511 Ät. Fe_2O_3 in 100 C.C. (Kurz nach der Darstellung waren durch meinen Assistenten gefunden worden 4,029 Grm. = 0,0504 At. Eisenoxyd.)

3) *Ferridsulfat* VI. 71,794 Grm. reinen Ammoneisenalauns wurden im December 1865 mit concentrirter Salpetersäure unter Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure in einem langhalsigen Kaliglaskolben übergossen (bedeutende Wärmebindung) und mit aufgesetztem Glasventil 3 Tage lang bei mässiger Wärme bis zur völligen Zerstörung des Ammons (Aufhören der Stickstoffentwickelung) digerirt; der 33,674 Grm. schwere Kolben verlor dabei nur 0,002 Grm. an Gewicht.

Die Lösung wurde in Meissner Porcellan abgedampft und der Rückstand längere Zeit stark, aber nicht bis zum Glühen erhitzt. Das Ferridsulfat wog 30,3 Grm. (statt der berechneten 29,9 Grm., war blass fleischröthlich gefärbt und löste sich langsam in kaltem Wasser (mit Hinterlassung von 0,028 Grm. Bleisulfat). Die auf 80 C.C. verdünnte Lösung (VI) hatte bei 18° 1,3195 spec. Gew. und enthielt auf 100 C.C. 0,1861 At. Fe_2O_3, neben höchst unbedeutender Menge freier Schwefelsäure.

4) Für Ferridacetatlösung IV wurde *Eisenoxydhydrat* angewendet, welches unmittelbar vorher aus der Ferridammonlösung I durch warme Digestion mit Ammoniak erhalten worden war. Für Ferridacetatlösung XI diente ein älteres Eisenoxydhydratpräparat.

5) Titrirte *Schwefelsäure* mit 4 Grm. = 0,1 At. SO_3 in 100 C.C.

6) *Essigsäure a* mit 1,070 spec. Gew. und 1,679 At. $C_4H_4O_4$ in 100 C.C.

Essigsäure b mit 0,5 At. $C_4H_4O_4$ in 100 C.C.

Essigsäure c mit 1,0608 spec. Gew. und 1,714 At. $C_4H_4O_4$ in 100 C.C.

7) *Natriumacetat a* mit 1,085 spec. Gew. und 0,2108 At. Salz in 100 C.C. nach directer Bestimmung (Abdampfung mit Schwefelsäure und Verglühung eines abgemessenen Volumtheils der aus 140 Grm. Natriumacetatkrystallen dargestellten 500 C.C. Lösung).

Natriumacetat b mit 1,081 spec. Gew. und 0,2004 At. Salz in 100 C.C.

8) *Natrium-c-phosphat* mit 0,05 At. $(NaO)_2 . HO . PO_5$ in 100 C.C. Lösung.

9) *Barymacetat* mit 1,184 spec. Gew. und 0,2125 At. Salz (nach Bestimmung des durch Abdampfen mit Salzsäure resultirenden Chlorbaryum) in 100 C.C. Lösung.

10) *Chlornatrium* mit 1,154 spec. Gew. bei 15° und 0,4034 At. NaCl in 100 C.C. Lösung.

11) *Chlorcalcium* mit 1,162 spec. Gew. und 0,3684 At. CaCl (nach einer Bestimmung des Kalks als Gyps) in 100 C.C. Lösung.

12) *Magnesiumsulfat* mit 0,100 At. Salz in 100 C.C. Lösung.

13) *Kalithonerdealaun* mit 0,020 At. Alaun in 100 C.C. Lösung.

Aus den genannten Materialien sind die für die chromometrische Untersuchung bestimmten Ferridacetatlösungen folgendermaassen entstanden:

Aus dem sauren *Ferridammonsulfat* I

A, 50 C.C. I + 100 C.C. Natriumacetat 7 a.

a, 10 C.C. A mit Wasser auf 100 C.C. — zerfiel binnen 4 Tagen (vor der Prüfung).

b, 10 C.C. A mit Wasser auf 200 C.C. — zerfiel binnen 2 Tagen (vor der Prüfung).

a', 10 C.C. A mit Wasser auf 100 C.C., also identisch mit A a, wurde sogleich nach der Darstellung untersucht; begann schon am ersten Tag zu zerfallen.

c, 10 C.C. A mit 30 C.C. Wasser — zerfiel binnen 3 Tagen.

d, 10 C.C. A mit 30 C.C. verdünnter Essigsäure 6 b.

e, 80 C.C. A mit concentrirter Essigsäure 6 a auf 100 C.C.

f, 50 C.C. A e mit 1 C.C. Natriumphosphat 8; der weisse Niederschlag löste sich bald bei wiederholtem Schütteln.

B, 30 C.C. I mit 30 C.C. Natriumacetat 7 a und Wasser auf 100 C.C.

a, 10 C.C. B mit 30 C.C. Wasser; zerfiel binnen 1 Tag (vor der Prüfung),

a', identisch mit B a, unmittelbar nach der Darstellung geprüft, zerfiel binnen 1 Tag.

C, 30 C.C. I mit 30 C.C. Natriumacetat 7a, 20 C.C. verdünnte Essigsäure 6b und Wasser auf 100 C.C.

a, 10 C.C. C mit 30 C.C. Wasser.

a', Identisch mit a, unmittelbar nach der Darstellung geprüft, wurde nach einigen Tagen mit der 1 Tag älteren Schwesterlösung a vereinigt.

b, 10 C.C. C mit Wasser auf 100 C.C.

c, 10 C.C. C mit 20 C.C. concentrirter Essigsäure 6a und Wasser auf 100 C.C.

d, 10 C.C. C mit der durch Ammoniak gefällten und durch Essigsäure wieder aufgenommenen Lösung von 20 C.C. Kalialaun 13 und Wasser auf 50 C.C.

e, (10 C.C. C + 40 C.C. Ca, a' =) 20 C.C. C mit 10 C.C. Magnesiumsulfat 12 und 12,6 C.C. verdünnter Essigsäure 6b nebst Wasser auf 80 C.C.

f, 10 C.C. C mit 4,2 C.C. Chlorcalcium 11 und 12,6 C.C. verdünnter Essigsäure 6b nebst Wasser auf 50 C.C. — setzte ziemlich viel Gyps ab.

D, 30 C.C. I mit 30 C.C. Natriumacetat 7a und concentrirter Essigsäure 6a auf 80 C.C.; schied im Laufe eines Monats etwas gelbes, nicht näher untersuchtes Pulver ab.

a, 10 C.C. D mit Wasser auf 100 C.C.

b, 10 C.C. D mit 20 C.C. concentrirter Essigsäure 6a und Wasser auf 100 C.C.

c, 10 C.C. D mit Chlornatrium 10 auf 50 C.C.

d, 10 C.C. D mit 4,2 C.C. Natriumacetat 7a und Wasser auf 50 C.C.

e, 10 C.C. D mit Wasser auf 50 C.C.

f, 25 C.C. D mit 10 C.C. Magnesiumsulfat 12 und Wasser auf 50 C.C.

E, 30 C.C. I mit 30 C.C. Baryumacetat 9 und Wasser auf 100 C.C. — die Flüssigkeit klärt sich leicht vom entstehenden Baryumsulfat, scheidet aber binnen 8 Monaten viel basisches Salz ab, welches fest am Glase haftet.

a, 10 C.C. E mit Wasser auf 50 C.C.; beginnt binnen 14 Tagen zu zerfallen.

b, 10 C.C. E mit 10 C.C. concentrirter Essigsäure 6a und Wasser auf 50 C.C.

c, 15 C.C. E mit 15 C.C. verdünnter Essigsäure 6b.

Vor Bildung der Lösungen Ea—c wurde in der Mutterlösung der Barytniederschlag gut aufgeschüttelt; in Ec setzte er sich schnell wieder ab, während Ea und b sehr langsam sich klärten und deshalb nicht zur chromometrischen Prüfung gelangten.

Aus dem *Ferridnitrat* II:

IIA, 10 C.C. II mit überschüssigem Ammoniak gefällt, mit überschüssiger Essigsäure wieder aufgenommen und endlich mit Wasser auf 100 C.C. verdünnt.

IIAa, 50 C.C. IIA mit 0,5 C.C. Natriumphosphat 8; der weisse Niederschlag löst sich bei wiederholtem Schütteln bald auf.

III, 10 C.C. II zur vollständigen Zersetzung der Salpetersäure mit Salzsäure digerirt, mit Ammoniak gefällt und in überschüssiger Essigsäure wieder aufgenommen bis zur Verdünnung von 50 C.C.

Aus dem *Ferridsulfat* VI:

III a, 10 C.C. der durch Verdünnung von 12,25 C.C. VI mit Wasser auf 80 C.C. erhaltenen Lösung VIb wurden mit wenig überschüssigem Chlorbaryum gefällt, nahe zur Trockne verdampft, in Wasser aufgenommen, mit wenig überschüssigem Ammoniak gefällt und mit reichlichem Essigsäurezusatz auf 50 C.C. gebracht.

IVf, 10 C.C. der durch Verdünnung von 9,023 C.C. VI mit 30 C.C. concentrirter Essigsäure 6c und Wasser auf 80 C.C. gebrachten Lösung VId wurden mit 3,3 C.C. Natriumacetat b auf 50 C.C. gebracht.

Aus *Eisenoxydhydrat:*

IV, 18,727 Grm. Ferridammonsulfat I wurden den 21. October 1865 mit Ammoniak warm gefällt, Niederschlag bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaction gewaschen, mit 38 Grm. concentrirter Essigsäure c digerirt und mit Wasser auf 70 C.C. gebracht. Etwas Eisenoxyd blieb mit hochrother Farbe ungelöst. 49,804 Grm. der Lösung IV (mit dem spec. Gew. von 1,084) gaben bei der

Analyse den 4. October 1866 0,3780 Grm. Eisenoxyd, also enthielten 100 C.C. der Lösung 0,808 Grm. = 0,0101 At. Eisenoxyd.

XI, Durch Digestion von einem älteren Eisenoxydhydratpräparat mit concentrirter Essigsäure 1866 erhaltene Lösung zeigte 1869 nach einer von Herrn Dr. Cl. Winkler gütigst ausgeführten Controlanalyse einen Eisenoxydgehalt, der $\frac{296}{905}$ = 0,327 von demjenigen der Lösung III betrug und deshalb hier mit 0,327 × 0,818 = 0,268 Grm. oder 0,00335 At. Fe_2O_3, in Uebereinstimmung mit dem früher benutzten*) angenommen wird.

Von den hier verzeichneten Ferridacetatlösungen sind nicht zur Untersuchung gekommen:

wegen vorzeitiger Zersetzung: Aa und b, sowie Ba;
wegen unvollständiger Klärung: Eb.

Die übrigen gruppiren sich rücksichtlich ihrer Darstellung folgendermassen:

Es sind entstanden

aus dem sauren *Ferridammonsulfat* I
durch Mischung mit Natriumacetat: A und B;
durch Mischung mit Natriumacetat und Essigsäure: C und D;
durch Mischung mit Baryumacetat: E;

aus dem *Ferridnitrat* II: II A;

aus *Eisenchlorid:* III und III a.

Die letzten 3 durch Uebersättigen mit Ammoniak und Wiederauflösen des Niederschlags in Essigsäure.

Aus dem *Ferridsulfat* VI durch Essigsäure und Natriumacetat: VI f;

aus *Eisenoxydhydrat* durch directes Lösen in Essigsäure: IV und XI.

Ferner sind erhalten worden

durch *Verdünnung mit Wasser:* Aa' und c, Ba', Ca, a' und b, Da und e aus A, B, C und D;

---

*) Vergl. meine Abhandlung: über einige chromatische Verhältnisse des Annattos, Ferridacetats und Kaliumbichromats, dies. Journ. **101**, 204 ff.

durch Zusatz von *Essigsäure:* A d und e, C c, D b und E c aus denselben A, B, C und D;
durch Zusatz von *Natriumacetat:* D d aus D;
durch Zusatz von *Magnesiumsulfat:* D f aus D;
durch Zusatz von *Magnesiumsulfat* und *Essigsäure:* C e aus C;
durch Zusatz von *Chlornatrium:* D c aus D;
durch Zusatz von *Chlorcalcium* und *Essigsäure:* C f aus C;
durch Zusatz von *Natriumphosphat:* A f aus A e und II A a aus II A;
durch Zusatz von *Kalialaun* und *Alkaliacetat:* C d aus C.

Ueber die procentische und atomistische Zusammensetzung der chromometrischen Objectlösungen giebt nebenstehende Tabelle I Aufschluss. Bezüglich ihrer Aufstellung ist indess zu bemerken, dass für die bei der Mischung der Bestandtheile erfolgten Volumveränderungen der Lösungen A, A c und d, B a', C a und E c keine Correctionen angebracht worden sind, ebensowenig für den auskrystallisirenden Gyps der Lösung C f; wohl aber für das Volum des in E entstehenden Barytniederschlags, nach dessen absolutem und specifischem Gewicht. Die bei Mischung der hier benutzten Lösungen ohne Aggregatveränderung stattfindenden Volumenveränderungen können nur unbedeutend sein; man würde sie gleichwohl vermieden haben, wenn man von Anfang an der chromometrischen Methode eine so grosse Genauigkeit zugetraut hätte, als sie im Laufe ihrer Anwendung wirklich gezeigt hat.

Obschon die meisten Lösungen wiederholentlich aus dem Aufbewahrungsgefäss in das Chromometer und von diesem zurückgebracht worden sind, so können sie sich doch dabei nicht merklich verändert haben, da sie allzeit sorgfältigst ebensowohl gegen Verdunstung als Verunreinigung geschützt worden sind. Die gläsernen Aufbewahrungsflaschen waren mit gut eingeriebenen Stopfen versehen; eine augenfällige Auflösung der Glasmasse im Laufe der Jahre ist nicht beobachtet worden.

Tabelle I.

Procentische und atomistische Zusammensetzung der Ferridacetatlösungen.

Lösung	Gehalt in 100 C.C.			Auf 1 Atom Eisenoxyd der Lösung kommen Atome			
	Eisenoxyd		Essigsäure-Atome	Essigsäure	Alkali-		Zusätze und andere Bestandtheile
	Grm.	Atome			Acetat	Sulfat	
IV	0,808	0,0101	0,883	88,5	—	—	
XI	0,268	0,00335	?	>80?	—	—	
E	0,984	0,0123	0,0123	1,0	1,00 $H_4NO.\bar{A}$	—	
a	0,197	0,0024	0,0024		0,29 $BaO.\bar{A}$	—	
c	0,492	0,0061	0,256	42	Sa. 1,29 $RO.\bar{A}$	—	
VIf	0,336	0,0042	0,1285	30,5	0,14	3,0	
B	0,968	0,0121	0,0121	1,0			
a'	0,242	0,0030	0,0030				
C	0,968	0,0121	0,112				
a	0,242	0,0030	0,028	9,2			
b	0,097	0,0012	0,0112		1,225		
c			0,347	287			
D	1,210	0,0151	0,435	28,8			
a	0,121	0,0015	0,043				
b			0,378	252			
e	0,242	0,0030	0,087	28,8			
A	1,076	0,01345	0,0134			5,0	
a'	0,108	0,0013	0,0013	1,0			
c	0,269	0,0034	0,0034		6,45		
d			0,380	113			
e	0,861	0,0108	0,348	32,4			
Dd	0,242	0,0030	0,087	28,8	7,08		
f	0,605	0,0076	0,2175				2,64 $MgO.SO_3$
Ce	0,242	0,0030	0,107	35,3			4,17 $MgO.SO_3$
d	0,194	0,0024	?	?	1,225		3,3 $KO.Al_2O_3.(SO_3)_4 + xH_4NO.\bar{A}$
Dc	0,242	0,0030	0,087	28,8			107 NaCl
Cf	0,194	0,0024	0,148	61			12,8 CaCl $-<$ 5 $CaO.SO_3$ *)
III	0,818	0,0102				—	$x H_4NCl$
IIIa	0,456	0,0057	?	?	?	—	$x H_4NCl + y BaCl$
IIA	0,409	0,0051				—	$x H_4NO.NO_5$
Af	0,845	0,0106	0,342	32,4	6,45	5,0	0,1 $(NaO)_2.HO.PO_5$
IIAa	0,399	0,00505	?	?	?	—	0,1 $(NaO)_2.HO.PO_5 + x H_4NO.NO_5$

*) Formel der Lösung Cf = 0,0024 $(Fe_2O_3.\bar{A}_3 + 0,2\,CaO.\bar{A} + H_4NO.\bar{A} + 5,2\,NaCl + 7,6\,CaCl + 61\,HO.\bar{A} + (5-x)CaO.SO_3 + yHO)$.

Tabelle II.

Die für je einen Beobachtungstag gefundene Color-

Beobachtungstag	Ad	Ae	Af	Ca	Cd	Cf	De
1868, 9. Sept.							
18. August			7,36				
16. „	20,5	6,74	7,31				
22. Juni	20,8	6,71	7,36	25,0		33,6	27,4
1867, 17. August							
9. März							
14. Januar							
5. „							
1866, 17. October							
23. August							
24. März							
6. „							
21. Januar							
1865, 27. Nov.							
12. „		6,80					
11. „		6,60					
13. Februar	30,8	9,23	9,62	34,31		44,8	36,0
6. „		7,12					
6. Januar		7,07					
1864, 23. Dec.		6,40					
11. Nov.		7,44		26,6			
1863, 4. Sept.				26,0			28,6
13. August			8,11				29,5
23. Mai		8,16	8,21		37,2	37,3	30,0
9. „		7,4		Ce	34,9	33,9	26,8
6. „		6,96	7,01	26,6	33,4	33,5	25,9
4. „		7,14	7,52		C		
15. April	23,56				6,43	Cb	26,2
13. „	20,17	Aa'	Ac	Ca	6,37	52,0	Ca'
11. „		19,3—14,1	8,4—6,3	25,3			25,4
9. „					5,7		

äquivalenz der Ferridacetatlösungen in Millimetern.

Df	Ec	II A	II A a	III	III a	IV	VI f	XI
				8,67			22,3	
								24,3
10,25		15,35	14,75					
10,4	13,4	15,3	14,9	7,69	14,5		19,5	24,6
				7,96				25,2
							19,9	24,7
				7,38				23,2
				7,16				23,0
				7,91				24,56
	13,56					8,34		
				10,75			28,1	
				8,02		8,49	20,7	
				7,45	13,95			
				7,29		7,72		
				7,80		8,02		
						7,49		
14,2	17,4	20,2	20,5	10,15				
	13,25							
	13,1							
	11,95							
	13,9	16,25		8,05				
12,0		17,46	17,32		Dc			Ea
10,84		15,9	15,6		26,5	D	E	12,2
				7,9		5,31	5,9	
	13,08	15,5		Dd				B
Cc		Da	Db	26,0	26,4	5,08		5,01
65,0	Ba'	51,8	53,0			5,16	A	4,98
	15,6 9,9						3,55—2,85	5,25—4,7
							2,8—2,6	5,2—4,4

B. Die Coloräquivalenz der Ferridacetatlösungen für je einen Beobachtungstag

wird nach Millimetern wirksamer Flüssigkeitssäule durch Tabelle II (p. 348 und 349) veranschaulicht. Die Aufstellung beginnt mit dem letzten und endigt mit dem ersten Beobachtungstag.

C. Die Coloräquivalenz der Lösungen in Millimetern nach Reduction auf gleiche Gegenfarbe.

Die in Tabelle II zusammengestellten Beobachtungen sind nicht unmittelbar geeignet, um daraus Mittelwerthe für die Coloräquivalenz oder gegenseitige Intensität der geprüften Lösungen ziehen zu lassen, da nur ausnahmsweise, man könnte sagen: nur zufälligerweise an 2 verschiedenen Tagen mit qualitativ und quantitativ gleicher Gegenfarbe gearbeitet worden ist.

Zur Farbenneutralisation haben theils verschiedene Glascombinationen gedient, theils verschiedene Kupferoxydammonlösungen. Und wenn auch diese beiden Complementärmittel gleich gewählt waren, so standen sie doch allzeit unter dem Einfluss der wechselnden Sonnenfarbe, welche bald die Färbung des Ferridacetats, bald die des Complementärmittels erhöhte oder abschwächte.

Dass die Färbung des directen Sonnenlichts bei anscheinend ganz reinem Himmel nichts weniger als constant sei, habe ich bereits mehrfach gezeigt. Eine vollständige Zusammenstellung der hierauf bezüglichen Beobachtungen muss jedoch bis nach Bearbeitung meines sämmtlichen chromometrischen Materials verschoben werden.

Bei Eliminirung der Verschiedenheiten in der für je eine Beobachtungsreihe benutzten Gegenfarbe und Reduction auf eine Farbeneinheit bin ich so zu Wege gegangen, dass ich mit den zahlreichsten und muthmasslich sichersten Messungen des 22. Juni 1868 diejenigen anderer Tage verglich, welche an sowohl rücksichtlich des Intensitätsparallelismus als der Stabilität ihrer Zusammensetzung ausgezeichneten Lösungen angestellt worden waren; die mittlere Verhältnisszahl zwischen den Millimeterzahlen je einer solchen Lösung an verschiedenen

Tagen wurde ein Ausdruck für die verschiedene Intensität der freiwillig benutzten oder durch die Sonne modificirten Gegenfarbe, nach welchem eine Reduction auf eine Farbeneinheit stattfinden konnte, wie sie in Tabelle III p. 352 vorgelegt wird.

Bei derartigen Reductionsberechnungen hat man dafür Sorge zu tragen, dass nicht die verdünnteren Lösungen mit ihren grossen Millimeterzahlen zu sehr über die concentrirteren präponderiren, welche letzteren innerhalb gewisser Gränzen eine sehr sichere Beobachtung gestatten. Bei sehr bedeutender Concentration und dadurch bedingter Intensität nimmt dagegen die Genauigkeit wieder ab, weil zufolge schwer zu beseitigender Mängel des Messapparates die Fehler der Ablesung in schnellem Verhältniss wachsen. Es ist mir zwar öfters gelungen, Abstandsveränderungen bis auf nahe 0,01 Mm. herab zu messen; bei mehrfach auszuführenden Correctionen können die Fehler aber auch bis zu 0,1 Mm. sich anhäufen, d. i. zu 1 p.C. bei 10 Mm. wirksamer Flüssigkeitssäule.

Ferner ist hier zu erwähnen, dass die Annahme von der chromatischen Constanz stark saurer, vielfach zusammengesetzter Ferridacetatlösungen noch keine absolut sichere, sondern nur eine höchst wahrscheinliche ist, selbst wenn die Lösungen bei mittlerer Temperatur gehalten werden und nicht unmittelbar nach der Darstellung zur Untersuchung gelangen. Ich werde auf diesen Punkt bei dem Bericht über andere Gegenstände der Chromometrie zurückkommen.

D. Mittlere Coloräquivalenz der Ferridacetatlösungen für 3 verschiedene Perioden in Millimetern und Atomconstanten.

Die Tabelle III gestattet, für jede einzelne Lösung einen chromometrischen Mittelwerth zu berechnen. So einfach eine derartige Berechnung vom mathematischen Gesichtspunkt aus ist, so schwierig ist die Entscheidung über die beste Mittelwerthsberechnung vom chemisch-chromometrischen Standpunkt.

Als die zuverlässigsten Messungen betrachte ich in erster Linie diejenigen vom 16. August und 22. Juni 1868, dann die vom 13. Februar 1865, endlich die vom 23. Mai 1863. Für

Tabelle III.

Die Coloräquivalenz der Ferridacetatlösungen in Millimetern

Beobachtungstag	Ad	Ae	Af	Ca	Cd	Cf	De
1868, 9. Sept.							
18. August			7,40				
16. „	20,7	6,79	7,38				
22. Juni	20,8	6,71	7,36	25,0		33,6	27,4
1867, 17. August							
9. März							
14. Januar							
5. „							
1866, 17. October							
23. August							
24. März							
6. „							
21. Januar							
1865, 27. Nov.							
12. „		6,78					
11. „		7,02					
13. Februar	23,1	6,93	7,21	25,6		33,6	27,0
6. „		6,98					
6. Januar		7,03					
1864, 23. Dec.		6,98					
11. Nov.		7,04		25,2			
1863, 4. Sept.				25,0			27,4
13. August			7,45				27,1
23. Mai		7,22	7,27		33,0	33,1	26,6
9. „		7,16		**Ce**	33,7	32,7	25,9
6. „		6,94	6,99	26,5	33,3	33,4	25,8
4. „		7,00	7,37		**C**		
15. April	23,6				6,45	**Cb**	26,3
13. „	20,6	**Aa'**	**Ac**	**Ca**	6,52	53,3	**Ca'**
11. „		19,3—14,1	8,4—6,3	25,1	6,64		25,5
9. „					6,8		

nach Reduction auf die Gegenfarbe des 22. Juni 1868.

Df	Ec	II A	II A a	III	III a	IV	VI f	XI
				7,70			19,6	
								24,4
10,25		15,47	14,87					
10,4	13,4	15,3	14,9	7,69	14,5		19,5	24,6
				7,72				24,4
							19,7	24,4
				7,76				24,4
				7,68				24,6
				7,81				24,3
	13,3					8,17		
				7,56			19,7	
				7,62		8,08	19,7	
				7,70	14,4			
				7,70		8,18		
				7,78		8,00		
						7,97		
10,6	13,0	15,1	15,3	7,60				
	13,0							
	13,0							
	13,0							
	13,1	15,4		7,62				
10,6		15,5	15,3		**Dc**			**Ea**
10,5		15,4	15,1		25,7	**D**	**E**	11,8
				7,88		5,29	5,88	
	12,82	15,3		**Dd**				**B**
Ce		**Da**	**Db**	26,2	26,5	5,10		5,0
66,6	**Ba'**	53,1	54,3			5,29	**A**	5,2
	15,6—9,9						3,6—2,9	5,3—4,7
							3,3—3,0	5,2—4,4

die beiden ersten und die letzte Reihe hat als Gegenfarbe eine für neutrales Ferridacetat (in stark saurer Lösung) sehr gut abgepasste Glascombination (die „neuere"), für die mittlere eine vorzüglich (chromatisch) neutralisirende Lösung von Kupfervitriol in Ammoniak (I m) gedient.

Vor dem 23. Mai 1863 war theils das Auge während der Beobachtung noch unzureichend gegen Blendung geschützt, theils diente eine für die (gelberen) basischen Ferridacetatlösungen gebildete (röthere) Complementärglascombination, besonders am ersten Tage, den 9. April 1863, theils auch wirkte die gemischte Untersuchung gelberer und rötherer Lösungen mittelst einer und derselben, demnach nicht gleichmässig gut neutralisirenden Gegenfarbe störend.

Die späteren Messungen, zu welchen in der Absicht, die Färbung des Sonnenlichtes an den betreffenden Tagen zu bestimmen, meist nur 2 Lösungen herbeigezogen wurden, sind im Vergleich mit den ersterwähnten 4 Versuchsreihen dadurch im Nachtheil, dass sie neben und zwischen andere chromometrische Arbeiten fielen, welche die Empfindlichkeit des Auges mitunter auf eine harte Probe stellten.

Für das Jahr 1866 kommt überdiess der Uebelstand dazu, dass zu Folge allmählicher Vergilbung eines ursprünglich weissen Papierschirms, der zur Erhellung des Zimmers aus dem directen Sonnenlicht eine ausreichende Menge diffusen Lichtes beschaffen sollte, die Farbenneutralisation bei mehr oder weniger gelber Beleuchtung beurtheilt werden musste. Dieser vergilbte lichtdurchlassende Papierschirm wurde später mit einem weissgekreideten lichtreflectirenden Pappenschirm vertauscht.

Wegen der Unvollständigkeit der als die besten hervorgehobenen Versuchsreihen ist man genöthigt, für die Mittelwerthsberechnung die weniger zuverlässigen Messungen mit zu berücksichtigen. Auf Grund aber der in einigen Lösungen auffallend starken Veränderungen, welche als durch das Alter bedingt anzusehen sind, erscheint es angezeigt, die Mittelwerthsberechnung für mehrere Beobachtungsperioden auszuführen; ich halte die Zahl 3 für die angemessenste.

Zu den in Tabelle IV auf p. 355 vorgelegten Mittel-

Tabelle IV.

Coloräquivalenz der Ferridacetatlösungen im Mittel für 3 verschiedene Beobachtungsperioden.

a) Nach Millimetern.

Vom 9. April 1863 bis 9. Mai 1863.

Aa'	Ae	Ea	Ba'	A	B	Cb	E	D	De	Dd	Ce	Ce	Da	C	Db
16,7	7,35	11,8	12,8	3,25	4,85	53,3	5,88	5,23	26,1	26,2	66,6	26,5	53,1	6,65	54,3
Ad	Ae	Af	IIAa	Ca	Ec	IIA	De	Df	Cf	III	Cd				
22,1	7,03	7,18	15,1	25,7	12,8	15,35	26,0	10,5	33,1	7,88	33,5				

Vom 23. Mai 1863 bis 13. Februar 1865.

Ae	Ca	Af	IIAa	Ad	III	IIA	Ec	Cd	Df	Cf	De			
7,03	25,3	7,31	15,3	23,1	7,61	15,33	13,0	33,0	10,6	33,35	27,0			

Vom 11. November 1865 bis 9. September 1868.

Ad	Ae	IIAa	Ca	Af	Df	IIA	III	Ec	Cf	XI	IV	IIIa	VIf	De
20,8	6,82	14,9	25,0	7,38	10,33	15,38	7,71	13,4	33,6	24,4	8,12	14,5	19,6	27,4

b) Nach Atomconstanten.

Vom 9. April 1863 bis 9. Mai 1863.

Aa'	Ae	Ea	Ba'	A	B	Cb	E	D	De	Dd	Ce	Ce	Da	C	Db
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	XVII	XVIII	XIX	XXI	XXII	XXIV	XXVI	XXVIII
0,022	0,024	0,028	0,038	0,044	0,058	0,0645	0,0723	0,0785	0,0788	0,0791	0,0799	0,0800	0,0801	0,0805	0,0819
Ad	Ae	Af	IIAa	Ca	Ec	IIA	De	Df	Cf	III	Cd				
IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XX	XXIII	XXV	XXVII				
0,0742	0,0756	0,0757	0,0764	0,0773	0,0774	0,0784	0,0785	0,0794	0,0801	0,0805	0,0811				

Vom 23. Mai 1863 bis 13. Februar 1865.

Ae	Ca	Af	IIAa	Ad	III	IIA	Ec	Cd	Df	Cf	De			
0,0756	0,0764	0,0771	0,0774	0,0776	0,0777	0,0783	0,0786	0,0799	0,0802	0,0808	0,0815			

Vom 11. November 1865 bis 9. September 1868.

Ad	Ae	IIAa	Ca	Af	Df	IIA	III	Ec	Cf	XI	IV	IIIa	VIf	De
0,0698	0,0734	0,0754	0,0755	0,0779	0,0780	0,0786	0,0788	0,0810	0,0813	0,0817	0,0820	0,0824	0,0826	0,0827

werthen ist zu bemerken, dass Abtheilung a mit ihren in Millimetern gegebenen chromometrischen Mittelwerthen sich direct an Tabelle III anschliesst, während Abtheilung b die Mittelwerthe in Atomconstanten vorführt, welche aus den Werthen der Abtheilung a durch Multiplication mit den in Atomen Eisenoxyd oder Ferridacetat (1 At. H = 1 Grm.) ausgedrückten Gehalten von 100 C.C. Lösung erhalten worden sind.

Der Uebersichtlichkeit wegen sind die zahlreichen Lösungen der ersten Beobachtungsperiode (9. April bis 9. Mai 1863) räumlich geschieden worden, so dass in der zweiten Zeile die später wieder auftretenden Lösungen vereinigt worden sind, während die aufsteigende Reihenfolge der Atomconstanten in Abtheilnng b durch die überschriebenen römischen Ziffern I—XXVIII angezeigt wird.

Wenn die hier statthabende Reihenfolge von der früher (in Fresenins' Zeitschrift) gegebenen in einigen Gliedern abweicht*), so beruht dies auf nachträglichen Correctionen theils für die Gehalte einiger Lösungen, theils für den erst später deutlich erkannten Einfluss der Sonnenfarbe auf die Vergleichbarkeit der Beobachtungen an verschiedenen Tagen.

XLIX.

Chemische Untersuchung des Eozoongesteins von Raspenau in Böhmen.

Von

Prof. Dr. Robert Hoffmann in Prag.

Eine im böhmischen Museum befindliche Eozonnriffpartie von Raspenau in Böhmen zeigt schon bei der oberflächlichen Besichtigung eine grosse Aehnlichkeit mit den von W. Logan beschriebenen Eozoonfelsmassen, in denen nach Logan's Angabe ein serpentinähnliches Mineral mit Lagen von Kalk

*) Einige Abweichungen der früheren Mittheilungen von den jetzigen sind auch durch Schreib- oder Druckfehler bedingt.

oder Dolomit in welligen und ungefähr concentrischen Streifen und Bändern oder unregelmässiger fleckenartiger Anordnung wechseln.

Die Eozoonriffpartie von Raspenau scheint das Bruchstück einer grossen Kugel zu sein, in der parallele schwarze, dunkelgraue und graulich weisse Bänder und Streifen concentrischen Lagerstücken entsprechen, zwischen denen grünlichweisse Putzen, Gemenge von grünlichem Silicat und weissem feinkörnigen Kalkstein, die eigentlichen Eozoonpartien darstellend, einzeln oder in Reihen unregelmässig eingelagert erscheinen.

An der Peripherie des Kugelbruchstückes sind dünne, graulich, bräunlich oder grünlichschwarze fast undurchsichtige Schichten überwiegend und durch dunkelgrüne stark durchscheinende Schichten und körnige Calcitschichten getrennt; Eozoonpartien kommen zwischen denselben spärlich vor.

Nach Innen werden die Schichten breiter, zwischen denselben tritt an mehreren Stellen grobkörniger, fast reiner weisser Calcit auf, und die centrale Partie ist von feinkörnigem, grauweissen Dolomit und den Eozoonpartien eingenommen und wird nur von sehr dünnen, fast parallelen, schwarzen, undurchsichtigen Adern durchzogen.

Die Bildung des Eozoon scheint von dem graulich weissen, feinkörnigen, durchschimmernden Dolomit aus hervorgegangen zu sein. Denn derselbe kommt in dem Eozoonriffe in der Mitte und in den einzelnen Eozoonriffpartien überall in der Mitte oder an der Peripherie derselben vor und zeigt unter dem Mikroskope betrachtet keine organische Structur. Wahrscheinlich des ältesten Ursprunges von den in dem Eozoonriffe vorkommenden Mineralien diente derselbe als Anheftepunkt dem anwachsenden Eozoon und dessen Bruchstücke mögen nach dem Absterben einzelner Eozoonpartien von den neubildenden umhüllt worden sein.

Der in Rede stehende Dolomit braust mit Essigsäure nicht auf und seine quantitative Zusammensetzung ergab:

Kohlensaure Kalkerde . . .	53,815 p.C.
Kohlensaure Magnesia . . .	40,420 „
Eisenoxyd	4,291 „
Rückstand	1,261 „
Wasser	0,083 „
	99,870 p.C.

Von Phosphorsäure nur Spuren nachgewiesen.

In den meist ovalen Eozoonpartien ist die Schale und die die Sarkode vertretende Substanz (Abguss der weichen Theile des Eozoons) zu unterscheiden. Die Eozoonschale besteht aus einem ziemlich reinen, sehr feinkörnigem Calcit, dessen Analyse ergab:

Kohlensaure Kalkerde . . .	97,711 p.C.
Kohlensaures Eisenoxydul . .	1,660 „
Kohlensaure Magnesia . . .	Spur „
Thonerde	0,629 „
	100,000 p.C.

Von Phosphorsäure nur Spuren vorhanden.

Der Abguss der weichen Theile des Eozoon, durch Infiltration aus wässerigen Lösungen während des Wachsthums oder kurz nach dem Absterben des Eozoon gebildet, besteht aus einem feinkörnigen, graulich weissen, wenig durchscheinenden Silicat, das folgende Zusammensetzung hat:

		Sauerstoff
Wasser	10,991 p.C.	9,78
Kieselsäure . . .	53,388 „	27,73
Thonerde	10,521 „	4,98
Magnesia	11,127 „	7,462
Eisenoxydul . . .	10,091 „	
Kalkerde	1,048 „	
Kali	1,373 „	
Natron	2,094 „	
	100,633 p.C.	

Aus dem Sauerstoffverhältniss der Bestandtheile liesse sich die Formel ableiten:

$$Al_2O_3 . 3SiO_2 + 4(RO . SiO_2) + 5HO.$$

Dieselbe erfordert:

Wasser	10,7
Kieselsäure	51,45
Thonerde	12,24

Der in der Analyse sich ergebende Mehrgehalt an 1,93 Kieselsäure und die Differenz von 1,72 Thonerde dürfte entweder einer beginnenden Umwandlung des Silicats oder einer beginnenden Zersetzung beim Auszuge der Kalkspaththeile mit verdünnter Salzsäure zuzuschreiben sein.

Das Verhältniss beider Mineralien, des die Schaale bildenden Calcit und des die Sarkode vertretenden Silicats ist: 0,5255 (Calcit) : 0,2805 (Silicat).

Die graulich, bräunlich oder grünlich schwarze matte oder schwach fettglänzende und fast undurchsichtige Substanz, welche in der Centralzone des Eozoonriffes spärliche, fast parallele Adern bildet, die ovalen Eozoonpartien umgiebt und zuweilen mehrfach durchsetzt, bildet in der Peripherialzone parallele und mehrere Linien dicke Streifen und Bänder, welche den Eozoonriff in mehreren Lagen umhüllen. Diese Substanz ist ein wasserhaltiges Eisenoxydul-Thonerdesilicat von spec. Gew. = 2,687 (mit 0,56 Grm. bestimmt).

Die quantitative Analyse desselben ergab:

		Sauerstoffverhältniss
Wasser	7,092 p.C.	6,304
Kieselsäure	36,425 „	18,922
Thonerde	32,944 „	15,382
Eisenoxydul	20,140 „	} 5,008
Kalkerde	0,678 „	
Kali	2,721 *) „	
	100,000 p.C.	

Aus dem Sauerstoffverhältniss ergiebt sich die Formel:

$$RO.SiO_2 + Al_2O_3.SiO_2 + HO;$$

denn diese erfordert:

		Differenz
Wasser	5,6	— 1,4
Kieselsäure	38,356	+ 1,9
Thonerde	32,004	— 0,9
Eisenoxydul	21,543	+ 1,4

Der Analyse und den physikalischen Eigenschaften gemäss steht dieses Mineral nahe einigen wasserhaltigen Amphoterolithen (Fahlunit, Gigantolith, Praseolith, welche als Umwandlungsproducte des Cordierits angesehen werden und namentlich dem Iberit von Montoval bei Toledo).

*) Aus dem Verlust bestimmt, enthält auch etwas Natron.

Dieses Mineral wird überall begleitet von einer mehr oder weniger lichtgrünen stark durchscheinenden Substanz, die mit ersterem vielfach wechsellagert und ein spec. Gew. von 2,56 (bestimmt mit 3,96 Grm.) hat. Dieselbe ist schwach glasglänzend, hat einen grünlich weissen Strich. Sie besteht wesentlich aus wasserhaltiger kieselsaurer Magnesia.

Die Analyse ergab:

		Sauerstoffverhältniss
Wasser	11,865 p.C.	10,540
Kieselsäure	52,677 „	27,349
Thonerde	1,260 „	0,748
Magnesia	30,414 „	13,385
Eisenoxydul	1,011 „	
Kali	1,900 „	
Natron	0,223 „	
	99,690 p.C.	

Aus dem Sauerstoffverhältniss lässt sich die Formel aufstellen: $9(RO.SiO_2)+7HO$, welche der verdreifachten Formel des Pikrophyll ($3[3(MgO.SiO_2)+2\,1HO]$) weniger einem Aequivalent Wasser entspricht, aber auch der Formel des Pikrosmin sehr nahe steht, sich blos im Wassergehalt unterscheidend. Mit Rücksicht auf die physikalischen Kennzeichen wäre dieses Magnesiasilicat als ein mehr wasserhaltender Pikrosmin zu bestimmen. Dieses pikrosminähnliche Mineral ist von einem thonerdehaltigen Magnesit innig durchdrungen, der sich aus ersterem durch Einfluss kohlensäurehaltigen Wassers unter Abscheidung und Entfernung von Kieselsäure gebildet zu haben scheint.

Der Magnesit enthält:

Kohlensaure Magnesia	84,651 p.C.
Kohlensaure Kalkerde	5,581 „
Thonerde	8,767 „
Kohlensaures Eisenoxydul	1,001 „
	100,000 p.C.

Sowohl das pikrosminähnliche Mineral als das Thonerde-Eisenoxydulsilicat dürften aus der Substanz des die Sarkode vertretenden grünlichweissen Thonerde-Eisenoxydul-Magnesiasilicats ihren Ursprung genommen haben, indem durch particlle Zersetzung des letzteren sich einerseits Thon-

erde-Eisenoxydulsilicat, andererseits Magnesiasilicat getrennt ausgeschieden hatten.

Als ein Bildungsproduct neuesten Ursprungs in der Reihe der den Eozoonriff bildenden Mineralien tritt an verschiedenen Stellen grosskrystallinischer rein weisser Calcit von folgender Zusammensetzung auf:

Kohlensaure Kalkerde	95,976 p.C.
Eisenoxyd, Thonerde	1,350 „
Rückstand	2,493 „
Wasser	0,141 „
	99,960 p.C.

Seine innige Beziehung zu dem die Schaale bildenden feinkörnigen Calcit gestattet die Schlussfolgerung, dass er aus letzterem durch blosse Umkrystallisation entstanden sei.

Die Eozoonriffe werden von einem mächtigen graulichweissen und schwarzgeränderten Kalkstein überlagert, der aus

Kohlensaurer Kalkerde	93,093 p.C.
Kohlensaurer Magnesia	4,708 „
In Säuren unlöslicher Rückstand	2,332 „

besteht und in den schwarzen Partien 1,1 p.C. Kohlenstoff enthält. Dieser Kohlenstoffgehalt ist offenbar Nachweiss organischer Reste.

L.

Dolomitischer Kalkstein von Cheynov bei Tábor in Böhmen.

Von

Prof. Dr. Robert Hoffmann in Prag.

Zu den häufigen Lagern von körnigem Kalk in den krystallinischen Schichten der Schiefer des südlichen Böhmens gehört auch die Ablagernng von Cheynov im Gneiss. Der grossblättrig krystallinische Calcit liegt in den höchsten Stellen und übergeht kaum merklich mit zunehmender Tiefe in ein dichtes, ganz feinkörniges Gestein. Es wurden nun die folgenden Proben des Kalksteins untersucht: I und II aus den obersten, III und IV aus den untern Lagen, Probe IV von den tiefsten Schichten entnommen.

Es enthielten 100 Gewichtstheile

	I.	II.	III.	IV.
Kohlensaure Kalkerde . . .	98,001	98,418	60,861	57,809
Kohlensaure Magnesia . . .	0,101	0,006	30,511	39,186
Eisenoxydul	—	0,346	1,591	0,628
Eisenoxyd	0,132	—	1,192	—
Thonerde	0,263	—		—
Rückstand	1,503 *)	1,167	5,845	2,377
	100,000	100,000	100,000	100,000

Kalkstein III und IV brauste mit Essigsäure übergossen nicht; hingegen brausten die Proben I und II mit Essigsäure auf und lösten sich in derselben zum grössten Theil.

	I.	II.	III.	IV.
Spec. Gew.	2,711	2,720	2,853	2,861

Mit verdünnter Salzsäure liess sich aus dem Kalkstein No. III und IV die kohlensaure Kalkerde fast vollkommen entfernen.

Dieses Vorkommen von Dolomit in Gneiss hat wohl an und für sich keine besondere Wichtigkeit, denn solche Lager finden sich an vielen Orten, so bei Freiberg, Tüberg (Schweden). Weit wichtiger und allerdings beachtenswerth ist der in diesem Falle erwiesene Uebergang von fast reinem Calcit in Dolomit, und zwar derart, dass der erstere in den obersten, der letztere in den untersten Schichten sich befindet. Wir haben es hier offenbar mit einem aus einer Umwandlung von Kalkstein hervorgegangenen Dolomit, und nicht etwa mit einem direct gebildeten Dolomit zu thun.

Fragt man nun nach der Art des Umwandlungsprocesses des Calcits in Dolomit in diesem Falle, so erscheint die Erklärung nicht so leicht. Sehen wir von der Zuhilfenahme von Magnesiadämpfen (v. Buch), hohem Druck und siedendem Meerwasser, als Hypothesen, die so ziemlich als unhaltbar nachgewiesen, ab, so bleibt uns nur übrig, eine Zersetzung mittelst durchsickerndem Wasser, das doppelt kohlensaure Magnesia in Lösung enthielt, als Ursache der Dolomitisation anzunehmen, und zwar musste das Wasser von der Seite oder von unten eingedrungen sein; die obwaltenden Terrainver-

*) Aus dem Verlust bestimmt.

hältnisse würden dies gestatten. Das Einsickern des Wassers von oben kann deshalb nicht stattgefunden haben, weil sonst die obersten Partien der Kalkablagerung in Dolomit verwandelt sein müssten. Der Annahme einer Umbildung von Calcit in Dolomit mittelst schwefelsaurer Magnesia, widersprechen bekanntlich manche Thatsachen, auch müsste sich Gyps vorfinden. Wäre endlich Auslaugung durch kohlensäurehaltiges Wasser von kohlensaurem Kalk, aus einem magnesiahaltigen Kalkgestein vor sich gegangen, so müsste der in Rede stehende Dolomit cavernös sein, was nicht der Fall ist. —

LI.

Ueber die Zusammensetzung des Hauyn.

Von

Prof. A. Kenngott.

Nachdem durch Whitney's Analyse des Albanischen Hauyn (Pogg. Ann. **70**, 431) die Formel dieses Minerals als ermittelt angesehen werden konnte, wurde dasselbe wiederholt von G. vom Rath analysirt und es veranlasste mich namentlich die eine dieser Analysen (Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1866, 547), nochmals die vorhandenen Analysen zu berechnen, um zu einer Gewissheit über dieses Mineral zu gelangen.

Whitney hatte nämlich darin gefunden: 32,44 Kieselsäure, 27,75 Thonerde, 14,24 Natron, 2,40 Kali, 9,96 Kalkerde, 12,98 Schwefelsäure, Spuren von Chlor und Schwefel, zusammen 99,77. Wenn man hieraus die Acquivalente berechnet, so erhält man 54,07 SiO_2, 26,24 Al_2O_3, 22,97 Na_2O, 2,55 K_2O, 17,79 CaO und 16,22 SO_3 oder wenn man diese auf $2SiO_2$ umrechnet, so erhält man $2SiO_2$, 0,997 Al_2O_3, 0,944 Na_2O (mit Einschluss des Kali) 0,658 CaO und 0,600 SO_3. Hieraus konnte man, wie er es that, die Zahlen $2(CaO.SO_3)$, $3Na_2O$, $3Al_2O_3$ und $6SiO_2$ entnehmen, woraus sich die Formel $3\left(\begin{matrix}Na_2\\Al_2\end{matrix}\right\} O_4 . 2SiO_2\Big) + 2(CaO.SO_3)$ ergiebt. Die sehr geringe

Abweichung von den Zahlen der Formel liess dieselbe als annehmbar erscheinen und wenn man nach ihr die Zusammensetzung berechnet, eine entsprechende Menge Kali als Stellvertreter des Natron einfügend, so erhält man in 100 Theilen: 31,67 Kieselsäure, 27,19 Thonerde, 14,72 Natron, 2,48 Kali, 9,86 Kalkerde, 14,08 Schwefelsäure.

Es würde sich nun fragen, ob jene Formel als allgemeine des Hauyn angesehen werden kann, ob ein Wechsel in den Mengen des Silicats und des Sulfats auch andere Zahlen als 3 und 2 anzunehmen gestatte und ob das Silicat nur Natron mit stellvertretendem Kali, das Sulfat nur Kalkerde enthalte, oder diese als Stellvertreter im Silicat vorkomme.

Was die letztere Frage betrifft, so wurden wohl früher Natron und Kalkerde als Stellvertreter betrachtet, als man beide mit RO bezeichnete, wodurch die Aufstellung von Formeln sehr erleichtert wurde, bei den gegenwärtigen Ansichten aber über diese Basen muss man sie getrennt halten, es wenigstens versuchen, die Formeln mit den gegenwärtigen Ansichten zu vereinbaren. Was die relativen Mengen dagegen des Sulfats und des Silicats betrifft, so wäre es wohl von vornherein zulässig, die Zahlen 2 und 3 nicht als constant anzunehmen, wie auch C. Rammelsberg (dessen Handbuch der Mineralchemie 707) dieses Verhältniss zu beurtheilen schien. Leider stehen nur wenige Analysen zu Gebote, über die Formel zu entscheiden, und da überdiess der Hauyn nicht gerade das geeignetste Material zu entscheidenden Analysen liefert, so können die Berechnungen nur zu wahrscheinlichem Resultate führen, dessenungeachtet aber hielt ich es für erspriesslich, solche aufzunehmen.

Zur Vergleichung lag wohl zunächst eine Analyse von Gmelin des Albaner Hauyn vor, doch konnte dieselbe nicht benutzt werden, weil sie zu sehr abweichende Verhältnisse ergab, welche auch C. Rammelsberg veranlassten, sie gänzlich auszuschliessen. Worin der Grund dieser Verschiedenheit liegt, lässt sich nicht beurtheilen, wesshalb sie unberücksichtigt bleiben musste, die einfache Angabe derselben genügt, dieses Verfahren zu rechtfertigen. L. Gmelin fand: 12,39 Schwefelsäure, 35,48 Kieselsäure, 18,87 Thonerde, 1,16 Eisen-

oxyd, 12,00 Kalkerde, 15,45 Kali, 3,45 Schwefel und Wasser, zusammen 100.

In neuerer Zeit aber analysirte G. vom Rath das *Berzelin* genannte Mineral von Albano und fand darin 32,70 Kieselsäure, 12,15 Schwefelsäure, 0,66 Chlor, 0,43 Natrium (durch Berechnung wegen des Chlorgehalts), 28,17 Thonerde, 10,85 Kalkerde, 4,64 Kali, 11,13 Natron, 0,48 Glühverlust, zusammen 101,21. Er berechnete daraus $4SiO_2$, $1SO_2$, $2Al_2O_3$, $^4/_3CaO$, $^4/_3NaO$, $^1/_3KO$, in Procenten 34,19 Kieselsäure, 11,10 Schwefelsäure, 28,51 Thonerde, 10,37 Kalkerde, 4,35 Kali, 11,48 Natron.

Berechnet man aus der Analyse die Aequivalente, so erhält man 54,50 SiO_2, 27,35 Al_2O_3, 17,95 Na_2O, 4,94 K_2O, 19,37 CaO, 15,19 SO_3, 1,86 Cl, 1,87 Na, 2,66 H_2O (wenn der Glühverlust als Wasser angenommen würde). Da nun Whitney's Analyse auf die Formel $3\left(\begin{matrix}Na_2\\Al_2\end{matrix}\right\}O_4.2SiO_2\Big)+2(CaO.SO_3)$ führte, so ist es zunächst gestattet, in der Voraussetzung, dass CaO nicht als Stellvertreter der Alkalien im Silicat, wie früher, angenommen wird, den Alkaligehalt mit der Schwefelsäure zu vergleichen, d. h. die aus Whituey's Analyse entnommene Formel auf die Analyse anzuwenden. Setzt man daher Na_2O und K_2O zusammen = 3, so erhält man aus obigen Aequivalenten 7,143 SiO_2, 3,585 Al_2O_3, $3Na_2O$ (mit K_2O), 2,539 CaO, 1,991 SO_3, 0,244 Cl, 0,245 Na, 0,350 H_2O. Hieraus ergiebt sich nun, dass auf $3Na_2O$ $2SO_3$ kommen und nach Abzug von $6SiO_2$, $3Al_2O_3$, $3Na_2O$, 1,991 CaO, 1,991 SO_3, dann 1,143 SiO_2, 0,585 Al_3O_3, 0,548 CaO, 0,244 Cl, 0,245 Na, 0,350 H_2O übrig bleiben. Kalkerde, Thonerde und Kieselsäure stehen nun nahe in dem Verhältniss, dass auf $2SiO_2$ $1Al_2O_3$, 1CaO hervorgeht (nach der Berechnung auf $2SiO_2$, 1,025 Al_2O_3, 0,959 CaO, 0,427 Cl, 0,429 Na, 0,612 H_2O). Das hieraus sich ergebende Kalkthonerde-Silicat entspricht der Formel des Anorthit und ich theilte das aus meiner Berechnung hervorgehende Resultat Herrn G. vom Rath mit. Er war so freundlich, mir mitzutheilen, dass im Albaner Gebirge kein Anorthit vorkomme und dass es ihm nicht gerechtfertigt erscheine, einer Berechnung resp. Formel zu lieb eine so reich-

liche Beimengung anzunehmen. Hiermit scheint mir aber die Frage nicht erledigt, wie man das Kalkthonerde-Silicat zu deuten habe, welches die Berechnung ergiebt. Wollte man dasselbe in den Hauyn aufnehmen, so müsste man CaO als Stellvertreter von Na_2O einführen und thut man dies, so ergiebt sich abweichend von der Formel nach Whitney's Analyse hier 1 Aeq. Kalkerdesulfat auf 2 Aeq. Silicat, wie G. vom Rath die Formel berechnete.

Vergleicht man nun mit dem Albaner Hauyn den vom Laacher See, von welchem drei Analysen vorliegen, so können wir zunächst die desselben in Betracht ziehen, welche G. vom Rath (Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. 1864, 84) lieferte. Dieselbe ergab: 33,11 Kieselsäure, 12,54 Schwefelsäure, 0,33 Chlor, 27,35 Thonerde, 1,05 Eisenoxyd, 11,70 Kalkerde, 0,22 Magnesia, 1,12 Kali, 15,39 Natron, 0,20 Wasser, zusammen 103,31. Hier ist vorauszusehen, dass bei dem Ueberschuss von 3 p.C. die Berechnung auf Schwierigkeiten stossen muss, weil man nicht weiss, auf welche Theile besonders dieser Ueberschuss zu beziehen ist.

Die Berechnung der Aequivalente ergiebt: 55,18 SiO_2, 26,55 Al_2O_3, 0,66 Fe_2O_4, 24,82 Na_2O, 1,19 K_2O, 20,89 CaO, 0,55 MgO, 15,68 SO_3, 0,93 Cl, 1,11 H_2O. Da auch hier erheblich mehr Basis RO vorhanden ist, als die Schwefelsäure erfordert, so könnte man wie bei den vorigen Analysen verfahren, nach den Alkalien die Berechnung einleiten und $3Na_2O$ mit Einschluss von K_2O einsetzen. Dadurch erhalten wir: 6,365 SiO_2, 3,062 Al_2O_3, 0,076 Fe_2O_2, $3Na_2O$ (mit K_2O), 2,409 CaO, 0,063 MgO, 1,809 SO_3, 0,107 Cl, 0,128 H_2O. Hieraus würde sich annähernd die aus Whitney's Analyse abgeleitete Formel ableiten lassen. Wollte man dagegen, wie G. vom Rath, das Silicat gegenüber dem Sulfat rechnen, so würde man 1 Aeq. Sulfat auf 2 Silicat erhalten und es bliebe noch etwas Kalkerde übrig, wenn auch eine kleine Menge derselben als Stellvertreter der Alkalien eingerechnet würde. Man erhält nämlich dann auf $4SiO_2$ 1,925, Al_2O_3 0,048, Fe_2O_3 1,885 Na_2O (mit K_2O) 1,554 CaO, 1,137 SO_3, 0,067 Cl, 0,080 H_2O.

Auch Whitney (Pogg. Ann. 70, 431) analysirte Hauyn

von Niedermendig unweit des Laacher See's und fand 34,36 Kieselsäure, 28,29 Thonerde, 0,15 Eisenoxyd, 18,92 Natron, 7,36 Kalkerde, 12,07 Schwefelsäure, Spur Chlor, zusammen 101,15. Die daraus berechneten Aequivalente 57,27 SiO_2, 27,47 Al_2O_2, 0,09 Fe_2O_3, 30,52 Na_2O, 13,14 CaO, 15,09 SO_3 oder $2SiO_2$, 0,962 Al_2O_3 (mit Fe_2O_3), 1,066 Na_2O, 0,459 CaO, 0,527 SO_3 führen auf 2 Aeq. Natronthonerde-Silicat gegen 1 Aeq. Sulfat, worin neben CaO ein wenig Na_2O einzurechnen wäre.

Eine dritte Analyse ist die von Varrentrapp (Pogg. Ann. **49**, 515), welche 0,58 Chlor, 35,01 Kieselsäure, 27,41 Thonerde, 0,24 Eisenoxyd, 9,12 Natron, 12,55 Kalkerde, 12,60 Schwefelsäure, 0,24 Schwefel, 0,62 Wasser, zusammen 98,37 ergab. Die daraus berechneten Aequivalente sind 58,35 SiO_2, 26,61 Al_2O_3, 0,15 Fe_2O_3, 14,71 Na_2O, 22,41 CaO, 15,75 SO_3, 1,63 Cl, 0,75 S, 3,44 H_2O, oder auf $2SiO_2$ berechnet 0,917 Al_2O_3 mit Fe_2O_3, 0,504 Na_2O, 0,768 CaO, 0,540 SO_3, 0,056 Cl, 0,026 S, 0,119 H_2O. Hieraus würde sich 1 Aeq. $CaO.SO_3$ auf 2 Aeq. Natronthonerde-Silicat ergeben, worin aber CaO als Stellvertreter für Na_2O in Rechnung käme, immerhin aber die Menge von CaO nicht ausreicht, um das Silicat herzustellen.

Schliesslich ist noch eine Analyse blauen Hauyns vom Vesuv anzuführen, welche C. Rammelsberg (dessen Handb. d. Mineralchemie 706) ausführte. Dieselbe ergab: 34,06 Kieselsäure, 27, 64 Thonerde, 11,79 Natron, 4,96 Kali, 10,60 Kalkerde, 11,25 Schwefelsäure, Spur von Cl und Fe_2O_3, zusammen 100,30. Da die Berechnung derselben 56,77 SiO_2, 26,84 Al_2O_3, 19,02 Na_2O, 5,28 K_2O, 18,93 CaO, 14,06 SO_3 oder $2SiO_2$, 0,946 Al_2O_3, 0,856 Na_2O mit K_2O, 0,667 CaO, 0,495 SO_3 ergiebt, so könnte man auch auf 1 $CaO.SO_3$ 2 Aeq. des Natronthonerde-Silicats entnehmen, worin gleichfalls etwas CaO als Stellvertreter des Natron anzunehmen ist. Wollte man dagegen, wie bei den beiden von G. vom Rath, das Alkali-Thonerde-Silicat ohne Kalkerde herausheben und auf $3Na_2O$ berechnen, so erhielte man $3Na_2O$, 3,314 Al_2O_3, 7,001 SiO_2, 2,337 CaO, 1,736 SO_3, Zahlen, welche wohl annäherungsweise 3 Natronthonerde-Silicat auf 2 Kalksulfat ergeben und

als Rest CaO, Al_2O_3 und SiO_2 hinterlassen, jedoch nicht in dem oben erhaltenen Verhältniss.

Aus Allem geht hervor, dass der Hauyn noch weiterer Untersuchungen bedarf, weil die durchgeführten Berechnungen kein bestimmtes Verhältniss ergeben. Die im Eingange gestellten Fragen, ob, wie Whitney's Analyse des Albaner Hauyn die Formel $3\left(\begin{matrix}Na_2\\Al_2\end{matrix}\right\}O_4 . 2SiO_2\Big) + 2(CaO . SO_3)$ ergab, diese allen Hauynen zukömmt, ob vielleicht diese beiden Glieder in den Mengen wechseln und ob Kalkerde als Stellvertreter im Silicat für Na_2O eintreten könne, liessen keine bestimmte Beantwortung durch die Berechnung hervorgehen. Trotzdem nun diese Berechnungen und ihre Erörterungen schon zu lang ausgedehnt erscheinen möchten, kann ich nicht umhin, diese Erörterung fortzusetzen, um, wie ich hoffe, auf eine Anschauung hinzuweisen, welche die scheinbaren Widersprüche in ein günstigeres Licht stellt. Denn wenn es auch nicht unangemessen erscheint, einen Wechsel der beiden Glieder anzunehmen, so wäre durch die einfache Vertretung des Natron durch Kalkerde im Silicat ein Widerspruch gegen die bestehende Ansicht über diese Basen.

Stellt man nämlich die Aequivalente der verschiedenen Resultate zur Uebersicht zusammen, bei allen auf $2SiO_2$ berechnet, so sind sie folgende: 1) aus Whitney's Analyse des Albaner Hauyn, 2) aus G. vom Rath's Analyse des Berzelin genannten Albaner Hauyn, 3) aus G. vom Rath's Analyse des Laacher Hauyn, 4) aus Whitney's Analyse desselben, 5) aus Varrentrapp's Analyse desselben, 6) aus Rammelsberg's Analyse des vesuvischen Hauyn:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	
2	2	2	2	2	2	SiO_2
0,997	1,004	0,986	0,962	0,917	0,946	Al_2O_3 mit Fe_2O_3
0,944	0,840	0,943	1,066	0,504	0,856	Na_2O mit K_2O
0,658	0,711	0,777	0,459	0,768	0,667	CaO mit MgO
0,600	0,557	0,568	0,527	0,540	0,495	SO_3
—	0,069	0,034	—	0,056	—	Cl
—	0,069	—	—	—	—	Na
—	—	—	—	0,026	—	S
—	0,098	0,040	—	0,119	—	H_2O.

Hierbei muss es auffallen, dass bis auf 4) in allen weniger SO_3 vorkommt als CaO, dass in allen ausser 4) weniger Natron als $1Na_2O$ vorkommt und dass in allen doch der Thonerde-Gehalt ohne Künstelei als $1 Al_2O_3$ gegen $2 SiO_2$ sich ergiebt, bei 5) am wenigsten, aber dabei zeigt diese Analyse auch sonst noch grössere Differenzen.

Mit dem Hauyn durch diese Berechnungen beschäftigt, glaubte ich, dass vielleicht geringe Veränderungen in der Substauz der Hauyne eingetreten sein könnten, um die Differenzen der Resultate zu erklären uud ich versuchte, wie der Hauyn durch Wasser beeinflusst würde. Hier zeigte mir nun wiederholte Prüfung, dass, wenn man Hauynpulver mit wenigen Tropfen destillirten Wassers auf einer Glasplatte stehen lässt, unfehlbar eine Veränderung eintritt, wodurch sich zahlreiche, kleine, lange, breite Kryställchen bilden, welche an den Rändern des verdunsteten Wassers radiale, blätterig-strahlige Gruppen bilden. Dieselben sind schon unter einer starken Lupe sichtbar, sehr deutlich unter dem Mikroskop bei geringer Vergrösserung und sind optisch untersucht doppelbrechend, der Gestalt nach nicht Gyps. Wenn nun das Wasser in kurzer Zeit eine Veränderung hervorruft und ich das Resultat, die gebildeten Krystalle nicht prüfen konnte, so suchte ich mir diese Krystalle dadurch zu erklären, dass die mit der Kalkerde verbundene Schwefelsäure auf das Natron des Silicats einwirke und sich schwefelsaures Natron bilde. Geschieht dies an dem Hauyn in der Gebirgsart oder in einer Probe feingepulverten Hauyns auf der Glasplatte oder in grösserer Menge bei einer zur Untersuchung zu verwendenden Probe, so wird der Hauyn weniger Schwefelsäure und Natron enthalten als er ursprünglich enthielt und der Kalkerdegehalt wird höher erscheinen, während Kieselsäure und Thonerde ihr ursprüngliches Verhältniss zeigen. Wendet man diese Erklärung auf obige Aequivalente an (die Analyse 4 ausgeschlossen) und addirt soviel Na_2O, als zu $1Na_2O$ fehlt, hinzu und ebensoviel Schwefelsänre zur gefundenen Schwefelsäure, so würde man das ursprüngliche Verhältniss wieder herstellen und man erhält so aus obigen 5 Analysen folgende Zahlen, wobei ich der Kürze wegen die kleinen Mengen von Chlor u. s. f. weglasse:

1.	2.	3.	5.	6.	
2	2	2	2	2	SiO_2
0,997	1,004	0,986	0,917	0,946	Al_2O_3
1	1	1	1	1	Na_2O
0,658	0,711	0,777	0,768	0,667	CaO
0,656	0,717	0,625	1,036	0,639	SO_3.

Hiernach erhalten wir nun in vier Analysen, welche wir sicher auch als die besten ansehen können, auf $2SiO_2$ $1Al_2O_3$ $1Na_2O$ $^2/_3CaO$ $^2/_3SO_3$. Die Analyse 5 schien schon früher auf weniger gutes Material hinzuweisen und Analyse 3, die hier nicht den Kalkerdegehalt so gut wie 1, 2 und 6 mit der Schwefelsäure übereinstimmend zeigt, hatte einen Ueberschuss von 3 p.C. aufzuweisen, der gewiss nicht ohne Einfluss auf die Berechnung sein kann.

Jedenfalls erscheint mir die Einwirkung von Wasser auf den Hauyn, die Bildung von schwefelsaurem Natron dabei, wie ich annehmen zu können glaube, welche gewiss bei grösseren Proben qualitativ und quantitativ sich ermitteln lässt, da die unter dem Mikroskop sichtbare Menge von Krystallen nicht gering ist, geeignet, die bestehenden Differenzen der analytischen Resultate aufzuklären und die Annahme gerechtfertigt, dass der Hauyn ursprünglich nach der Formel $3\left(\begin{matrix}Na_2\\Al_2\end{matrix}\right\}O_4 . 2SiO_2\Big) + 2(CaO . SO_3)$ zusammengesetzt ist und die Kalkerde nicht als Stellvertreter im Silicat auftritt. Allerdings muss diese Erklärung der Differenzen der analytischen Resultate noch als hypothetisch angesehen werden, sie wird aber durch die Beobachtung unterstützt, dass der Hauyn durch Wasser angegriffen wird und führt zu einer festen Formel, ohne die Vertretung des Natrons durch Kalkerde nothwendig zu machen. Die durch diese Erklärung beanspruchte Veränderung der Hauyne ist jedenfalls nur eine geringe, welche von aussen beginnt und sie ist nicht allein nicht unwahrscheinlich, sondern auch sichtbar. So zeigen die weissen Albaner Hauyne eine weisse, undurchsichtige Rinde und häufig Hauyn-Krystalle in Dünnschliffen sie führender Gesteine eine dunkle Umrandung.

LII.

Ueber basische Zink- und Kupfersalze.

Von

Franz Reindel.

Wenn man eine kochende Lösung von überschüssigem Zinkvitriol mit Alkalien oder Carbonaten behandelt, so bilden sich Niederschläge, welche sowohl wegen ihrer Zusammensetzung als auch wegen ihres merkwürdigen Verhaltens die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen. Die basischen Salze bieten im Bereiche der unorganischen Chemie ein noch sehr mangelhaft untersuchtes Feld dar, und gerade durch die ungenügende Kenntniss hat man sich daran gewöhnt, Reactionen, welche nie stattfinden, als in Wirklichkeit vor sich gehend anzunehmen. Wir sehen z. B. immer noch angeblich reines CuO,CO_2 dadurch darstellen, dass 1 Aeq. CuO,SO_3 mit 1 Aeq. NaO,CO_2 zerlegt wird. Ich habe das so erhaltene Gemenge von basischem Kupfersulfat und Kupfercarbonat einen Monat lang mit einer concentrirten Sodalösung kalt digerirt und nach dem sorgfältigsten Auswaschen *kein schwefelsäurefreies Product* erzielt.

Das basische Zinksulfat, welches durch Kochen von überschüssiger Zinkvitriollösung mit Ammoniak erhalten wird, bildet ein feines weisses Pulver, welches durch Waschen mit Wasser zwar äusserst langsam, aber doch stetig zersetzt wird. Das Waschwasser reagirt sauer, enthält Schwefelsäure und Zinkoxyd, so dass daraus mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Zinkvitriol geschlossen werden kann. Um die Zusammensetzung des ursprünglich gebildeten Niederschlags annähernd zu bestimmen, wurde derselbe zunächst mit kaltem Wasser so lange behandelt, bis Barytsalze nur spurweise die Schwefelsäure anzeigten, und dann an der Luft getrocknet.*)

Bei 110° getrocknet verloren:

0,6346 Substanz 0,094 = 14,81 p.C. Wasser,
0,5160 Substanz 0,0765 = 14,82 p.C. Wasser.

*) Ueber Schwefelsäure verloren 0,849 im Laufe von 100 Stunden: 0,0855 = 10,07 p.C.

Nach weiterem 14tägigen Liegen an der Luft ergaben:
0,5990 Substanz 0,0885 = 14,77 p.C. Wasser } im Mittel
0,8855 Substanz 0,1315 = 14,84 p.C. Wasser } 14,81.

Bei 200° getrocknet verloren:
1,1445 Substanz 0,1905 = 16,64 p.C. Wasser } im Mittel
0,8130 Substanz 0,1350 = 16,60 p.C. Wasser } 16,62.

Bis 260° erhitzt resultirten:
1,1445 Substanz 0,2725 = 23,79 p.C. Wasser } im Mittel
0,8130 Substanz 0,1930 = 23,74 p.C. Wasser } 23,77.

Der bei 260° getrocknete Körper entwickelte beim Glühen noch Wasser, und zwar solches von stark saurer Reaction; diese zurückgehaltene Wassermenge konnte auf keine andere Weise als durch die Differenz nach vorausgegangener Bestimmung der Schwefelsäure und des Zinkoxyds gefunden werden.

Es wurde erhalten aus:

1,0245 basischem Salz 0,4219 BaO,SO_3 = 0,1461 SO_3, entsprechend 14,27 p.C. SO_3,

0,927 basischem Salz 0,3900 BaO,SO_3 = 0,1340 SO_3, entsprechend 14,43 p.C. SO_3,

also im Mittel 14,35.

Die Zinkoxydbestimmungen, ausgeführt dadurch, dass das Sulfat in Salzsäure gelöst, und dann mit kohlensaurem Natron gefällt wurde, lieferten durchaus keine befriedigenden Resultate. Es ergaben sich selbst dann, wenn 4—6 Stunden mit überschüssiger Soda gekocht wurde, Unterschiede von 1—2 p.C. Die Methode, welche ich behufs Erzielung exacter Ergebnisse wählte, stützt sich auf den Umstand, dass chemisch reines Zinkoxyd in verdünnter Schwefelsäure gelöst, nach dem Abdampfen und Erhitzen bis 240° *genau das doppelte* Gewicht von ZnO,SO_3 ergiebt. Es wurde daher die basische Verbindung in einer Platinschale mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, bei gelinder Wärme eingedampft, bei 240° getrocknet und nach dem Verschwinden aller sauren Dämpfe möglichst schnell gewogen. Ich erhielt mit:

0,6145 basischem Sulfat: 0,7375 ZnO,SO_3 = 0,36875 ZnO = 60,00 p.C.

0,4583 basischem Sulfat : 0,5505 ZnO,SO_3 = 0,27525 ZnO = 60,08 p.C.

0,3910 basischem Sulfat : 0,4695 ZnO,SO_3 = 0,23475 ZnO = 60,04 p.C.

Die ganze Zusammensetzung des basischen Salzes entziffert sich demnach in folgender Weise:

$$\begin{array}{ll} ZnO & 60,04 \\ SO_3 & 14,35 \\ HO & 25,61 \left\{ \begin{array}{l} 14,81 \\ 1,81 \\ 7,15 \\ 1,84 \end{array} \right\} 23,77 \end{array}$$

Leitet man daraus die Formel ab, so ergiebt sich

$$\left.\begin{array}{l} 8ZnO \\ 16HO \end{array}\right\} S\Theta_3, \text{ denn}$$

$$\left.\begin{array}{l} ZnO : \frac{60,04}{40} = 1,5 \\ SO_3 : \frac{14,35}{40} = 0,36 \\ HO : \frac{25,61}{9} = 2,84 \end{array}\right\} 4 : 1 : 8.$$

Der geringe Ueberschuss an ZnO erklärt sich leicht aus der beobachteten Thatsache, dass durch Wasser schon eine theilweise Zersetzung eintritt.

Beim Erhitzen auf 110° gehen 14,81 p.C. Wasser verloren, so dass folgender Körper übrig bleibt:

$$\left.\begin{array}{lll} ZnO & : 60,04 & \frac{60,04}{40} = 1,5 \\ SO_3 & : 14,35 & \frac{14,35}{40} = 0,36 \\ HO & : 10,8 & \frac{10,8}{9} = 1,2 \end{array}\right\} 4 : 1 : 3,5.$$

Das Salz $\left.\begin{array}{l} 8ZnO \\ 7HO \end{array}\right\} S\Theta_3$ ist demnach aus $\left.\begin{array}{l} 8ZnO \\ 16HO \end{array}\right\} S\Theta_3$ durch Verlust von 9HO hervorgegangen.

Beim Erwärmen auf 200° verbleibt $\left.\begin{array}{l} 8ZnO \\ 6HO \end{array}\right\} S\Theta_3$ und bei Steigerung der Temperatur auf 250° resultiren 60,04 ZnO, 14,35 SO_3 und 1,84 HO, was ungefähr $\left.\begin{array}{l} 8ZnO \\ HO \end{array}\right\} S\Theta_3$ entspre-

chen würde. Diese Formel hat jedoch keinen rationellen Werth, weil nun durch Wasser schon in der Kälte eine bedeutende Menge von schwefelsaurem Zinkoxyd ausgewaschen werden kann. Die interessante Frage, welches von den Zersetzungsproducten das eine Aequivalent Wasser gebunden hält, werde ich später zu erledigen suchen.

Man könnte im ersten Augenblick versucht sein, den durch Ammoniak entstandenen Niederschlag als ein Gemenge von Zinkoxydhydrat mit Zinkvitriol anzusehen. Dem widerspricht aber das Verhalten zu heissem Wasser und dann die ziemlich constante, mit den stöchiometrischen Gesetzen leicht zu vereinbarende Zusammensetzung. — Ungefähr $^1/_4$ Pfund des basischen Salzes wurden im Laufe von 6 Wochen mit mehr als 30 Liter siedendem Wasser behandelt; es konnte dabei immer nur spurweise der Zinkvitriol beseitigt und durchaus kein schwefelsäurefreies Zinkoxyd erzielt werden. Die äussere Beschaffenheit des Salzes änderte sich, dasselbe wurde weniger locker, und die chemische Untersuchung zeigte, dass eine mit Wasserverlust verbundene Andersgruppirung die Ursache davon war. Die Analyse lieferte nämlich folgende Ergebnisse:

Bei 110°:

0,4315 Substanz verloren 0,0347 = 8,04 p.C. HO } im Mittel
0,4050 Substanz verloren 0,0328 = 8,08 p.C. HO } 8,06.

Bei 260:

0,4600 Substanz verloren 0,085 = 18,43 p.C. HO } im Mittel
0,5740 Substanz verloren 0,105 = 18,29 p.C. HO } 18,36.

0,597 basisches Salz ergaben 0,7826 ZnO,SO_3 = 0,3913 ZnO = 65,71 p.C. } im Mittel
0,618 basisches Salz ergaben 0,8132 ZnO,SO_3 = 0,4066 ZnO = 65,79 p.C. } 65,75.

0,405 basisches Salz ergaben 0,1620 BaO,SO_3 = 0,0577 SO_3 = 14,24 p.C. } im Mittel
0,400 basisches Salz ergaben 0,1582 BaO,SO_3 = 0,0564 SO_3 = 14,20 p.C. } 14,22.

Das bei 260° getrocknete und damit zersetzte Sulfat enthält noch Wasser; dessen Menge ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

ZnO	65,75	
SO_3	14,22	
HO	20,03	18,36 / 1,64

Berechnen wir daraus die chemische Formel, so finden wir

$$\left.\begin{matrix}9ZnO\\12HO\end{matrix}\right\}S\Theta_3,\text{ denn}$$

$$\left.\begin{matrix}ZnO & \frac{65,75}{40} = 1,64\\ SO_3 & \frac{14,22}{40} = 0,36\\ HO & \frac{20,03}{9} = 2,22\end{matrix}\right\}4,5:1:6.$$

Da ein Aequivalent Wasser $= \frac{20,03}{12} = 1,66$, so kann als bestimmt angenommen werden, der bis 110° erhitzte Körper sei $\left.\begin{matrix}9ZnO\\7HO\end{matrix}\right\}S\Theta_3$. Bei 250° bleibt also wieder 1HO zurück und zwar neben 9ZnO und $S\Theta_3$.

Sowohl $\left.\begin{matrix}8ZnO\\16HO\end{matrix}\right\}S\Theta_3$ als auch $\left.\begin{matrix}9ZnO\\12HO\end{matrix}\right\}S\Theta_3$ *) scheiden basische Kupfersulfate aus, wenn sie mit Kupfervitriollösung gekocht werden. Von welcher Zusammensetzung dieselben sind, werde ich später untersuchen.

Bei Gelegenheit der Darstellung der basischen Zinksulfate erhielt ich sehr schöne Krystalle von dem Doppelsalze aus schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurem Ammoniak. Dieselben halte ich mit Passaert (Gmelin **3**, 38) für Octaëdersegmente. Sie lösen sich leicht und mit saurer Reaction in Wasser und können bei sehr vorsichtigem Erhitzen genau in ZnO,SO_3 (40,8 p.C.) verwandelt werden. Die Krystallwasserbestimmungen bei 110° ergaben:

1,0370 Substanz verloren 0,2815 = 27,15 p.C. } im Mittel
1,0682 Substanz verloren 0,2918 = 27,32 p.C. } 27,23.

Die Formel $\left.\begin{matrix}ZnO\\NH_4O\\6HO\end{matrix}\right\}S\Theta_3$ erfordert 27,00 p.C.

*) Es ist jedenfalls bemerkenswerth, dass die Schwefelsäuremenge in beiden Verbindungen nahezu dieselbe, und demnach das Plus an ZnO in $\left.\begin{matrix}9ZnO\\12HO\end{matrix}\right\}S\Theta_3$ auch gleich ist dem Plus von HO in $\left.\begin{matrix}8ZnO\\16HO\end{matrix}\right\}S\Theta_3$.

Die Methode, in den basischen Sulfaten durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure die Quantität der Basis zu bestimmen, wandte ich auch auf die Kupferverbindungen an, und überzeugte mich, dass auf solche Weise ganz genaue Resultate erhalten werden. Das basisch-schwefelsaure Kupfer, welches von sehr schön blaugrüner Farbe aus CuO,SO_3 und Hirschhornsalz dargestellt wird, enthält 23,45 p.C. Schwefelsäure und 66,17 CuO, stimmt also mit dem durch Soda gewonnenen Salze $\left.\begin{matrix}6CuO\\4HO\end{matrix}\right\}S\Theta_3$ überein. Das Gleiche ist der Fall bei jenem basischen Kupfersulfate, welches mit *Magnesia carbonica* bereitet wird.

Um die wasserhaltenden *Kupferoxychloridverbindungen* auf billige und doch wenig umständliche Weise zu gewinnen, liess ich die betreffenden Basen oder Carbonate auf eine siedende Lösung von 1 Aeq. CuO,SO_3 und etwas mehr als 1 Aeq. NaCl einwirken. Es werden so vollkommen schwefelsäurefreie Präparate erhalten. Das durch Kalihydrat dargestellte Salz stimmt seinem äussern Ansehen nach mit dem von mir früher beschriebenen Körper überein, besitzt aber eine abweichende Zusammensetzung. Nachdem constatirt war, dass bei 100° nur eine unbedeutende Menge hygroskopischen Wassers ausgetrieben wurde, erfolgte die Analyse mit dem bei der angegebenen Temperatur getrockneten Oxychlorid. Es lieferten:

0,6543 Substanz : 0,3900 AgCl = 0,0965 Cl = 14,7 p.C.

1,0010 Substanz : 0,5940 AgCl = 0,1470 Cl = 14,7 p.C.

Um möglichst genau und schnell die Menge des CuO zu finden, versuchte ich dieselbe indirecte Methode wie bei den basischen Zinksalzen. Ich erhielt, selbst bei Anwendung verhältnissmässig kleiner Quantitäten, überraschend exacte Resultate. Die Verbindung wurde also mit chemisch reiner Salzsäure aufgelöst, bei gelinder Wärme eingedampft und dann bei 150—200° getrocknet. Es ist trotz der stark wasseranziehenden Kraft des CuCl *) ein vollkommen scharfes Ab-

*) Mehr als zwanzigmal habe ich durch Versuche die Menge des aufgenommenen Wassers bestimmt, und fand immer, bei den verschiedensten Feuchtigkeitsgraden der Luft, auf 1 Aeq. CuCl genau 2 Aeq. HO.

wägen möglich, wenn man nach der ersten approximativen Gewichtsbestimmung die Wage entsprechend einstellt.

0,2154 Substanz ergab 0,2656 CuCl = 72,7 p.C. CuO.

0,1970 Substanz ergab 0,2430 CuCl = 72,7 p.C. CuO.

0,5064 Substanz ergab 0,6241 CuCl = 72,65 p.C. CuO.

Bis 250° erhitzt, verloren:

0,7999 basisches Salz 0,1068 = 13,37 p.C. Wasser.

0,5064 basisches Salz 0,0677 = 13,36 p.C. Wasser.

14,7 Chlor erfordern 13,0 Kupfer (= 27,7 CuCl), welche ihrerseits wieder 16,3 CuO ergeben. Es wurde also gefunden

$$\begin{array}{ll} \text{CuO} & 56{,}4\ (72{,}7 - 16{,}3) \\ \text{CuCl} & 27{,}7 \\ \text{HO} & 15{,}9 \left\{ \begin{array}{l} 13{,}36 \\ 2{,}54 = 1{,}5\ \text{HO}. \end{array} \right. \end{array}$$

Es entsprechen diese Resultate genau der Formel

$$\left.\begin{array}{l} 7\text{CuO} \\ 9\text{HO} \end{array}\right\} \text{€u€l, denn}$$

$$\left.\begin{array}{lll} \text{CuO} & \frac{56{,}4}{39{,}5} = 1{,}43 \\ \text{CuCl} & \frac{27{,}7}{67} = 0{,}41 \\ \text{HO} & \frac{15{,}9}{9} = 1{,}77 \end{array}\right\} 3{,}5 : 1 : 4{,}5.$$

Das wasserhaltende Cuproxychlorid $\left.\begin{array}{l} 7\text{CuO} \\ 9\text{HO} \end{array}\right\}$ €u€l ist von nicht sehr schöner blaugrüner Farbe, unveränderlich in kaltem Wasser, aber leicht in Säuren löslich. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser erleidet es spurenweise Zersetzung. Bei 250° verliert es unter *rothbrauner Färbung* 13,36 *p.C.* Wasser (= 7,5 HO); das Verhalten der zurückbleibenden Masse, welche nach der Abkühlung theils schwarz, theils grün aussieht, und an kaltes Wasser kleine Mengen von Kupferchlorid abgiebt, lässt als bestimmt annehmen, dass eine Zerlegung in drei Körper, nämlich in CuO, CuCl und in eine basische Chlorverbindung vor sich gegangen ist. Merkwürdig ist, dass trotz der Zersetzung im Verlaufe von 24 Stunden genau wieder 13,36 p.C. Wasser angezogen werden. Eine Bestimmung des CuO durch Glühen ist nicht möglich, weil CuCl verdampft; Platingefässe sind also zu vermeiden.

Die Analyse des in ähnlicher Weise durch *Ammoniak* dargestellten basischen Salzes ergab:

0,813 Substanz = 0,533 AgCl = 0,1312 Cl = 16,2 p.C.
0,636 Substanz = 0,413 AgCl = 0,1027 Cl = 16,15 p.C.
0,4125 Substanz = 0,5095 CuCl = 0,3004 CuO = 72,8 p.C.
0,5560 Substanz = 0,6885 CuCl = 0,4057 CuO = 72,8 p.C.

Die Wasserbestimmungen bei 250° lieferten keine vollkommen übereinstimmenden Resultate; als Mittelzahl kann 11,8 p.C. angenommen werden.

16,2 Chlor erfordern 14,4 Cu (= 30,6 CuCl), welche 18,0 CuO entsprechen. Es entziffert sich demnach für die Zusammensetzung des basischen Chlorids:

$$\begin{array}{ll} CuO & 54,8\ (72,8 - 18,0) \\ CuCl & 30,6 \\ HO & 14,6 \left\{ \begin{array}{l} 11,8 \\ 2,8 = 1 - 2\ HO. \end{array} \right. \end{array}$$

Dieser Procentgehalt führt zu der Formel:

$$\left.\begin{array}{c} 6CuO \\ 7HO \end{array}\right\} \text{ЄuЄl, denn}$$

$$\left.\begin{array}{ll} CuO & \frac{54,8}{39,5} = 1,37 \\ CuCl & \frac{30,6}{67} = 0,46 \\ HO & \frac{14,6}{9} = 1,62 \end{array}\right\} 3 : 1 : 3,5.$$

Das durch Ammoniak hergestellte Cuproxychlorid $\left.\begin{array}{c} 6CuO \\ 7HO \end{array}\right\}$ ЄuЄl zeigt in der äusseren Erscheinung sowie in seinem Verhalten zu Wasser und Säuren ganz dasselbe Verhalten wie $\left.\begin{array}{c} 7CuO \\ 9HO \end{array}\right\}$ ЄuЄl. Beim Erhitzen bis 250° wird es *graubraun und schwarz*, verliert nur etwa 11,8 p.C. Wasser, und zieht nach dem Erkalten eine etwas grössere Menge wieder an. Es alterirt Platin beim Erhitzen.

Bemerken muss ich, dass die vorstehend beschriebenen basischen Salze in der Weise dargestellt waren, dass nur ein kleines Quantum des Kupfersalzes unzersetzt blieb. Ob und in wie weit ein Ueberschuss der Kupferverbindung modifici-

rend auf die Zusammensetzung einwirkt, muss erst noch näher untersucht werden.

Es ist jedenfalls in hohem Grade interessant, dass Kali und Ammoniak bei ihrer Einwirkung auf schwefelsaures Kupferoxyd oder auf Kupferchlorid ganz analog constituirte Substanzen liefern. Es ergiebt sich dies aus folgender Zusammenstellung:

$\left.\begin{matrix}7CuO\\7HO\end{matrix}\right\}S\Theta_3$	oder	$\left.\begin{matrix}7CuO\\5HO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\Theta_3\\2HO\end{matrix}$	durch Kali
$\left.\begin{matrix}7CuO\\9HO\end{matrix}\right\}\text{ȻuȻl}$		$\left.\begin{matrix}7CuO\\5HO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{ȻuȻl}\\4HO\end{matrix}$	
$\left.\begin{matrix}6CuO\\5HO\end{matrix}\right\}S\Theta_3$	oder	$\left.\begin{matrix}6CuO\\3HO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\Theta_3\\2HO\end{matrix}$	durch Ammoniak.
$\left.\begin{matrix}6CuO\\7HO\end{matrix}\right\}\text{ȻuȻl}$		$\left.\begin{matrix}6CuO\\3HO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{ȻuȻl}\\4HO\end{matrix}$	

(Fortsetzung folgt.)

LIII.

Notizen.

1) Meteorit aus Süd-Afrika.

Am 20. März 1868 fiel in NNO. von Griqua-Stadt, ein Meteorit, den ein Griqua noch warm aufhob und dem Missionär Dr. Good übergab. Er kam dann schliesslich in die Hände von Church, der ihn analysirte (Journ. Chem. Soc. [2] 7, 22).

Der Stein wog etwa 2 Pfund 5 Unzen (englisch), hatte eine Rinde, sah grau aus und war rothbraun gefleckt. Ziemlich gleichmässig durch die ganze Masse fanden sich zahlreiche Körner und Knötchen von Nickeleisen, ferner konnte man Troilit und den sogenannten Schreibersit wahrnehmen.

Das spec. Gew. war = 3,657 — 3,678.

Die Analyse stellte der Vf. so an: das fein gepulverte Material wurde kalt mit verdünnter Salzsäure behandelt, wodurch Nickeleisen und Troilit sich lösten. Den Schwefelgehalt bestimmte man durch Oxydation mit Salpetersäure und

chlorsaurem Kali. Den Schreibersit berechnete der Vf. approximativ, indem er die Menge des Phosphors mit 10 multiplicirte. Es findet sich aber in seiner Mittheilung keine Zahl für den ermittelten Phosphor noch auch, wie er ihn ermittelt hat.

Für das Nickeleisen giebt er die Zusammensetzung

Eisen	94,72
Nickel	5,18

Auf Grund dieser höchst unvollständigen analytischen Daten wird die procentische Zusammensetzung des Meteorits angenommen zu

Nickeleisen	29,72
Troilit	6,02
Schreibersit	1,59
Kieselerde und Silicate . . .	61,53
Kohle, Sauerstoff und Verlust .	1,14

Ueber die Silicate sagt er: „sie bestehen hauptsächlich aus Olivin und Labradorit, die erstere Species macht bei weitem den grösseren Theil des durch verdünnte Säuren unangegriffenen (!) Pulvers aus.“

In einer anderen Probe fand er nur 48,99 p.C. Silicate. Aber auch hier verschweigt er das Verfahren, durch welches er zu dem Resultat gekommen ist.

---

2) Spec. Gew. und Siedepunkt von Chromsuperchlorid.

Diese bisher nur von Walter untersuchten Constanten des CrO_2Cl_2 hat jetzt T. E. Thorpe einer neuen Prüfung unterzogen, deren Resultate theilweise von denen Walter's stark abweichen (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, 514).

Die Darstellung des Präparats geschah so: ein geschmolzenes inniges Gemisch von 10 Th. Chlornatrium und 12 Th. Kalibichromat wurde mit 30 Th. starker Schwefelsäure destillirt, das Destillat wiederholt im Kohlensäurestrom rectificirt und beim fünften Male in einer langhalsigen Flasche aufgefangen, an deren Hals oben ein seitliches Rohr angeblasen war. In dieser Flasche geschah die Bestimmung des Siedepunkts, indem der Thermometer mit der ganzen Länge der Quecksilbersäule in dem Dampf sich befand.

Unter 733 Mm. Druck begann das Sieden bei 114° C., stieg schnell auf 116° und blieb bei 116,8° C. constant. Dabei gingen $^5/_6$ der Flüssigkeit über. Walter beobachtete 118° unter 760 Mm. Es scheint übrigens die Destillation nicht ganz ohne Zersetzung vor sich zu gehen.

Die Bestimmung des spec. Gew. wurde mit einem Theile des Destillats in einer enghalsigen Kugel vollzogen. Sie ergab bei + 25° C. ein spec. Gew. = 1,920. Walter = 1,71 bei 21° C. Dass die Substanz ein höheres spec. Gew. als Walter's haben muss, ergiebt sich daraus, dass sie in concentrirter Schwefelsäure sofort untersinkt.

Mit dem auf Grund des neuen spec. Gew. berechneten Atomvolum herrscht dann auch gute Uebereinstimmung mit dem analogen Sulfurylchlorid.

	Atomgew.	Spec. Gew.	Atomvolum
SO_2Cl_2	135	1,66	81,8
CrO_2Cl_2	155,5	1,92	81,2

3) Einfluss des Wassers auf einige Silicatgesteine.

Alf. Cossa (Ricerche di Chim. minerol. Udine 1868) hat einige Versuche über den zersetzenden Einfluss des Wassers auf Silicatgesteine in ähnlicher Weise wie Haushofer (dies. Journ. **103**, 121) angestellt.

Die unten genannten fein gepulverten Gesteine wurden mit dem 25 fachen Gewicht frisch destillirten Wassers 10 Tage lang bei 17—18° C. in Berührung gelassen, das Filtrat zur Trockne gedampft, der Rückstaud wieder gelöst und nochmals filtrirt, schliesslich dies Filtrat mit ein wenig Salzsäure eingedampft und der Rückstand als Chlorüre gewogen.

Gneiss von einer Moräne zwischen Colle di Ragogna und S. Daniele in Friaul, mit weissgelbem Orthoklas (vorwaltend und unzersetzt) und Kaliglimmer. Das Gewicht des Ausgezogeuen betrug 0,125 p.C. Spectralprobe ergab überwiegend K, deutliche Spuren Na, Ca und Li.

Gneiss mit Orthoklas von Albach, Aschaffenburg. Gewicht des Auszugs 0,0866 p.C.

Syenit (Hornblende, Orthoklas, Quarz) vom Plauenschen Grund, Dresden. Gewicht des Auszugs 0,1123 p.C.

Feldspathporphyr (mit Quarzkrystallen) Cattajo, Euganeen. Gewicht des Auszugs 0,0935 p.C.

Resinit (Pechstein), porphyrartiger, Monte Sieva, Euganeen. Leicht vor dem Löthrohr schmelzbar zu weissem, halbdurchsichtigen Glas. Enthält 4,133 p.C. Wasser in Verbindung. Sein Pulver reagirt stark alkalisch. Gewicht des Auszugs 0,0562 p.C.

Resinit von Monte Sieva, Euganeen, mit 6,355 p.C. Wassergehalt. Gewicht des Auszugs 0,110 p.C.

Resinit von Buschbad, Meissen. Gewicht des Auszugs 0,0592 p.C.

Perlit von Monte Sieva, Euganeen, mit 4,099 p.C. Wassergehalt. Gewicht des Auszugs 0,0624 p.C.

Perlit von Glashütte, Schemnitz in Ungarn, mit 1,355 p.C. Wassergehalt. Gewicht des Auszugs 0,0729 p.C. Spectralprobe K vorwaltend, Spuren Ca, kein Li.

Phonolith von Monte Crovi bei Battaglia, Euganeen. Leicht zu farblosem Glas schmelzbar, mit 6,296 p.C. Wassergehalt und 11,66 p.C. in Salzsäure löslichen Bestandtheilen. Gewicht des Auszugs 0,326 p.C.

Trachyt von Monte Chiojn, Vicenza, in Zersetzung begriffen. Gewicht des Auszugs 0,0937 p.C. Spectralprobe: deutlich Li.

Trachyt, frischer von Monte Ortona, Euganeen. Gewicht des Auszugs 0,0871 p.C.

Trachyt, porphyrartig, in Zersetzung (Sanidin, Hornblende, Glimmer) von S. Pietro, Montagnon, Euganeen. Gewicht des Auszugs 0,0567 p.C.

Trachyt, S. Daniele, Euganeen. Gewicht des Auszugs 0,075 p.C.

Granit von Montarfano, Lago maggiore (Albit, Quarz, Glimmer). Gewicht des Auszugs 0,0727 p.C. Keine Spur Li.

Granit von Baveno, Lago maggiore (Orthoklas, Glimmer, Quarz). Gewicht des Auszugs 0,0966 p.C. Spuren von Lithion.

Feldspath, dicht, weiss, in Gängen des Diorits bei Mosso,

Biella, Piem. Leicht zu weissem Email schmelzbar. Gewicht des Auszugs 0,35 p.C.

Basalt dicht von Monte nuovo, Euganeen. Schwer schmelzbar, fast ganz in Salzsäure löslich. Gewicht des Auszugs 0,1271 p.C. Spectralverhalten Ca und Li.

4) Verbesserung der Methode das Silber in silberhaltigen Substanzen auf nassem Wege zu bestimmen.

Von

Stas.

(Compt. rend. t. 67, p. 1107.)

Die Methode der Silbertitrirung von Gay-Lussac hat einen kleinen Fehler, welcher durch die Löslichkeit des Chlorsilbers in der Flüssigkeit, in welcher es niedergeschlagen wird, entsteht. Diese Lösung giebt, gleichviel, wie man sie bereitet, mit Silberlösung und mit Salzsäure einen Niederschlag, dessen Menge verschieden sein kann. Bei gewöhnlicher Temperatur schwankt sie zwischen 1 und 6 Tausendstel auf 100 C.C. Flüssigkeit.

Indem man die Methode von Gay-Lussac in ihrer ganzen Einfachheit beibehält, ist es praktisch, das Chlor durch Brom zur Ausfällung des Silbers zu ersetzen. Denn es verschwinden dann vollständig jene Ungenauigkeiten, welche von dem Gebrauch einer Chlorverbindung oder von Chlorwasserstoffsäure herrühren.

5) Zur Analyse des Gusseisens

bemerkt Ch. Méne (Compt. rend. t. 68, p. 449) im Anschluss an die Arbeit Berthelot's über den Kohlenstoff des Gusseisens Folgendes:

Beim Auflösen des Gusseisens in einer Säure (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Königswasser) entwickelt sich immer zunächst ein Kohlenwasserstoff. Dann scheidet sich Kohle ab, gemengt mit kleinen gelben Blättchen, welche Graphitsäure sind. Später entstehen lösliche Kohlenhydrate, und zwar in so erheblicher Menge, dass es unmöglich wird, das Eisen in der Lösung mit übermangansaurem Kali zu be-

stimmen, da eine nicht zu bestimmende Quantität desselben zersetzt wird. Um desshalb keine irrigen Resultate zu erhalten, ist es nach Vf. nöthig, vor der Titrirung mit übermangansaurem Kali alle organische Substanz durch Glühen zu zerstören.

---

6) Manganfluorür-Fluorid.

Niklès beschreibt (Compt. rend. t. 67, p. 448) eine Verbindung von Mangan mit Fluor, welche er als Nebenproduct bei der Bereitung von Fluormangansäure erhalten hat.

Es bildet sich nämlich bei der Behandlung des Mangansuperoxyds mit Flusssäure, ausser der eben erwähnten Verbindung, häufig eine braune Krystallisation, welche nach der Analyse die Formel $MnFl + Mn_2Fl_3 + 10HO$ besitzt. Vf. glaubt, dass die Bildung derselben auf der Gegenwart einer kleinen Menge Mn_3O_4 in dem Superoxyd beruht.

Die Verbindung ist mit brauner Farbe in Wasser löslich; viel Wasser zersetzt sie unter Abscheidung eines braunen Oxyds; mit kohlensauren Alkalien braust sie auf, und schlägt sich braunes Manganoxyd in der Lösung nieder. Mit Fluorkalium bildet sich ein rosarother Niederschlag. Silber wird von derselben wie von Fluormangansäure angegriffen. Wird ihre Lösung mit Blattsilber oder dem Pulver dieses Metalls geschüttelt, so lösen sich letztere unter Entfärbung der Flüssigkeit, während die Verbindung selbst in Protofluorür übergeht. Die Lösung enthält jedoch immer ein wenig Mangan, und giebt Fluorkalium einen Niederschlag, welcher Mangan, Silber und Fluor in sehr veränderlichen Verhältnissen enthält.

Salzsäure fällt aus der Silberlösung Chlorsilber; Blei ersetzt alles Silber in derselben, ohne wegen der Unlöslichkeit des Fluorbleis, selbst in Lösung überzugehen.

Im allgemeinen gleicht das Manganfluorür-Fluorid in seinen Reactionen sowohl dem Mangansesquifluorür, wie dem Manganperfluorür.

Aehnliche mit Eisen erhaltene Resultate verspricht Vf. später zu veröffentlichen.

LIV.

Ueber das Sanguinarin, seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung.

Von

H. Naschold,

Assistenten für Chemie.

(Aus dem Laboratorium der polytechnischen Schule zu Dresden.)

Bei der chemischen Untersuchung einiger Papaveraceen entdeckte Probst*) in *Chelidonium majus*, sowie später in *Glaucium luteum* ein Alkaloid, welches er wegen seiner Eigenschaft, mit Säuren intensiv rothe Salze zu bilden, als Chelerythrin bezeichnete; er fand ferner, dass dasselbe in allen Eigenschaften Uebereinstimmung zeige mit dem 1819 von Dana**) aus der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* gewonnenen Sanguinarin. Polex***), welcher gleichzeitig mit Probst das Chelerythrin auffand, nannte es Pyrrhopin. Alle die eben Genannten machten aber nur Angaben über die Gewinnung und Eigenschaften dieses interessanten Alkaloids.

Erst Dr. J. Schiel unterwarf es einer genauen Untersuchung; ihm allein verdankt man die allerdings spärliche Kenntniss über die Zusammensetzung des freien Sanguinarins†), sowie seines Platinchloriddoppelsalzes; später††), im Jahre 1855, lieferte er den Nachweis, dass das von Probst dargestellte Chelerythrin mit seinem Präparate in den Eigenschaften, sowie in der Zusammensetzung identisch sei, was auch E. L. Wayne†††) auf Grund der von ihm studirten Reactionen bestätigte.

Aus den Resultaten seiner Analysen berechnete Schiel seiner Zeit für die freie Basis die Formel $C_{37}H_{16}NO_8$, während Limpricht dafür $C_{38}H_{17}NO_8$, v. Gorup-Besanez $C_{38}H_{15}NO_8$,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **29**, 113 u. **31**, 250.

) Magazin der Pharmacie **28, 125.

***) Archiv der Pharmacie von Brandes **16**, 77.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. **48**, 233.

††) Dies. Journ. **67**, 61.

†††) Vierteljahrschr. f. prakt. Pharm. **6**, 254.



Gerhardt, Weltzien, O. Hesse u. A. $C_{36}H_{17}NO_8$ annahmen. Zur Anstellung eingehender Untersuchungen behufs Sicherstellung der Formel des Sanguinarins bewog mich unter Anderem der Umstand, dass zwischen den von Schiel aufgefundenen nnd den aus obigen Formeln abgeleiteten Zahlenwerthen für den Stickstoffgehalt durchaus nicht die erforderliche Uebereinstimmung herrscht, indem der theoretische Gehalt mehr oder weniger *unter* dem beobachteten liegt, trotzdem dass Schiel nach der Methode von Varrentrapp und Will analysirte, welche nicht selten zu wenig, nie aber zu viel Stickstoff ergibt. Schiel fand nämlich früher 5,173 p.C., später 5,07 p.C. Stickstoff (aus seinen Zahlen für N = 14 u. s. w. umgerechnet), während seine erste Formel nur 4,430, seine zweite nur 4,348 p.C. Stickstoff verlangt.

Meine Vermuthungen bezüglich der richtigen Formel fanden sich denn auch bei der Analyse des sorgfältigst gereinigten Sanguinarins und einiger seiner Verbindungen bestätigt, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird. — Manches, was in vorliegender Mittheilung nur angedeutet werden konnte, hoffe ich nachzuholen, sobald ich durch die Verarbeitung von frischer Schöllkrautwurzel neues Untersuchungsmaterial mir verschafft haben werde.

Reindarstellung des Sanguinarins.

Da das käuflich zu habende Sangninarin sehr theuer ist und, wie ich mich überzeugte, noch einer umständlichen Reinigung bedurft hätte, so nahm ich in den Jahren 1866 und 1868 zusammen über 9 Pfund Rad. Sang. canad. nach der combinirten Methode von Dana und Probst in Arbeit. Ich erschöpfte nämlich die zerstossene Wurzel in 8 bis 10 je zweistündigen Operationen mit Alkohol von 98—99° Tr., destillirte von den vereinigten tiefblutrothgefärbten Auszügen nach Zusatz ihres halben Volumens an Wasser (wodurch sie getrübt werden) den Alkohol möglichst vollständig ab und liess den wässrigen Rückstand einige Tage in der Kälte stehen. Bei einem andern Theile des alkoholischen Auszugs wurde dagegen, um möglichst hochgrädigen Alkohol wiederzugewinnen, erst die Flüssigkeit bis auf Weniges abdestillirt, der dunkelrothe Rückstand aber

noch heiss in die zehnfache Menge heissen Wassers gegossen. In beiden Fällen erreicht man so die annähernd vollständige Abscheidung der in absolutem Alkohol löslichen, in Wasser aber unlöslichen dunkelbraunrothen, schmierigen Harze, welche sich zum grössten Theile sofort am Boden und den Wandungen der Gefässe ansetzen; das Harzgemenge betrug ungefähr 3,6 p.C. der Wurzel *).

Aus der von den Harzen durch Filtration befreiten wässrigen Lösung wurde in der Wärme durch einen Ueberschuss von Ammoniak alles Sanguinarin niedergeschlagen und so die Scheidung von den in dem alkoholischen Auszuge befindlichen Säuren der Sanguinaria, sowie von dem nach Gibb **) in ammoniakalischem Wasser löslichen Porphyroxin (dessen Existenz noch problematisch erscheint) bewirkt.

Diese erste Fällung ist noch sehr unrein und erscheint schmutzig violett bis fleischfarben; nach wiederholtem Decantiren und vollständigem Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser (kohlensäurehaltiges löst merkliche Mengen auf) wurde der rohe Ammoniakniederschlag im Vacuum über Schwefelsäure oder an der Luft bei niederer Temperatur, zuletzt bei 100° C. getrocknet; sein Gewicht betrug 2,0 bis 2,46 p.C. der lufttrockenen Wurzel. Derselbe wurde sodann mit Aether unter Anwendung eines stehenden Kühlers kochend erschöpft (wobei namhafte Mengen eines in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Körpers zurückblieben) und ein Theil der erhaltenen Lösung zur Auffindung

*) Eine Vorschrift von Schiel (vgl. Handb. von Gmelin **4**, 1576, No. 2) zur Gewinnung des Sanguinarins verlangt, dass man die Wurzel von *Sang. canad.* direct mit Aether extrahire, sodann Salzsäuregas einleite u. s. f. Meine Versuche ergaben aber, dass Aether daraus kaum eine Spur von Sanguinarin direct aufnimmt; auch der wässerige Rückstand vom Abdestilliren der alkoholischen Auszüge giebt beim Schütteln mit Aether nur eine sehr kleine Menge Sanguinarin an diesen ab. Es ist das Alkaloid demnach nur zum kleinsten Theile im freien Zustande in der Wurzel enthalten, der Hauptmasse nach aber an eine organische, nicht genau untersuchte Säure gebunden, und wie schon Wayne ganz richtig bemerkt, sind alle Salze des Sanguinarins in Aether unlöslich.

) Vierteljahrschr. f. prakt. Pharm. **10, 56.

von Wayne's Puccin tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure in geringem Ueberschusse versetzt; in dem Aether blieb aber nur eine sehr geringe Menge eines gelben indifferenten Harzes gelöst: Puccin war somit in der Aetherlösung nicht enthalten und die ganze Operation sonach überflüssig. Der tief rothe Niederschlag von schwefelsaurem Sanguinarin wurde mit Aether bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen, im Vacuum getrocknet und entsprechend weiter verarbeitet.

Aus der Hauptmasse der ätherischen Lösungen, welche beim Filtriren durch eine genügend lange Schicht von gereinigter frisch ausgeglühter Knochenkohle möglichst entfärbt worden waren, wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas das Sanguinarin an Chlorwasserstoff gebunden als flockiger zinnoberrother Niederschlag abgeschieden, dieser sodann mit Aether gewaschen, getrocknet und in Wasser gelöst. Aus dieser Lösung fiel das Alkaloid schon viel reiner, licht fleischfarben, wurde aber erst durch noch zweimalige Wiederholung dieser Operation (Trocknen des gewaschenen Ammoniakniederschlags, Extrahiren mit Aether, Filtriren durch Knochenkohle, Ausfällen mit Chlorwasserstoff u. s. w.) genügend rein.

Dieses Material diente als Ausgangspunkt für die Darstellung der unten beschriebenen Präparate.

Eigenschaften und Zusammensetzung des reinen Sanguinarins.

Aus der wässrigen Auflösung seiner Salze durch überschüssiges Ammoniak abgeschieden erscheint es rein weiss, flockig bis käsig, und nach dem Trocknen im Vacuum oder bei 100° C. schwach graulich-weiss, erdig; es ist sehr empfindlich gegen geringe Mengen saurer Dämpfe, wesshalb man es zweckmässig neben Natronkalk über Schwefelsäure im Vacuum trocknet. Beim Erkalten der heissgesättigten alkoholischen Auflösung scheidet sich das Alkaloid weiss, krystallinisch ab, weniger leicht erfolgt die Krystallisation aus ätherischen Lösungen. — Siehe auch weiter unten.

Das durch Ammoniak gefällte, sowie das aus Alkohol krystallisirte (zuvor im Vacuum getrocknete) Alkaloid verliert

beim Erhitzen auf 100—110° C. Nichts am Gewicht; bei der Elementaranalyse tritt, wenn die Substanz eben anfängt zu schmelzen, noch kein Hauch von Wasser im Chlorcalciumrohre auf: sie ist also frei von Krystallwasser. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 160—165° C. liegend gefunden; nach Einigen soll das Sanguinarin bei 60° C. harzartig erweichen, was ich indess nur bei dem unreinen Ammoniakniederschlag, dem noch harzartige Körper anhängen, beobachtete.

Bei einer Temperatur wenig über dem Schmelzpunkt färbt sich die geschmolzene Masse immer tiefer braun, sie bläht sich auf, ohne ein Sublimat zu liefern, es entweichen alkalische, an Anilin erinnernde Dämpfe und im Rückstande bleibt blasige Kohle.

Die folgenden Analysen sind mit vollkommen weissem, aus Alkohol auskrystallisirten Sanguinarin angestellt; die Substanz wurde stets längere Zeit bei 110° C. getrocknet und im Luft-, später im Sauerstoffstrome bei vorgelegter 14 Cm. langer Schicht von metallischem Silber (aus echten Tressen) verbrannt.

0,4008 Grm. Substanz gaben 1,0106 Grm. Kohlensäure und 0,1902 Grm. Wasser.

0,2289 Grm. Substanz gaben 0,5785 Grm. Kohlensäure.

0,3657 Grm. Substanz gaben 0,9220 Grm. Kohlensäure.

Diese 0,9954 Grm. Substanz hinterliessen 0,0006 Grm. weisse Asche = 0,06 p.C.

0,2342 Grm. Substanz nach der Methode von Varrentrapp und Will in einer 40 Cm. langen Röhre mit frisch bereitetem Natronkalk verbrannt, sättigten 2,9 C.C. der vorgelegten Fünftelnormal-Schwefelsäure, entsprechend 8,12 Mgrm. Stickstoff oder 3,47 p.C. Der rückständige Natronkalk war frei von Cyanverbindungen.

Dieses so schlecht mit allen andern Ergebnissen übereinstimmende Resultat war nach den von mir mit dem weiter unten zu beschreibenden Chlorwasserstoff-Sanguinarin gemachten Erfahrungen nicht überraschend: die Methode mit Natronkalk lieferte mir bei dem Sanguinarin und seinen Verbindungen keine zuverlässigen Resultate.

Ich arbeitete desshalb nach der absoluten, ursprünglichen

Methode der Stickstoffbestimmung nach Dumas, welche ich wie folgt abänderte. Die etwa 1 M. lange hinten zugeschmolzene Verbrennungsröhre wurde nach dem Füllen vorne so ausgezogen, dass sie durch einen Kautschuckschlauch mit dem dreischenkligen Rohre sammt der 0,8 M. langen Gasleitungsröhre verbunden werden konnte. Da es mir in Uebereinstimmung mit den Angaben Bunsen's (siehe dessen „Gasometrische Methoden“, p. 86) nie gelang, aus Marmor und roher Salzsäure bei Anwendung eines constant wirkenden Apparates und unter Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln eine für meine Zwecke genügend reine Kohlensäure zu beschaffen (dieselbe hinterliess nicht unter 0,6 Volumprocente unabsorbirbare Gase), so prüfte ich Bunsen's Vorschlag der Zersetzung von Kreide mit Schwefelsäure. Beim Uebergiessen der käuflichen Schlemmkreide mit roher englischer Schwefelsäure von 1,82—1,83 spec. Gew. tritt starke Erhitzung und Gasentwicklung ein; die Luft wird aus dem Entwicklungsapparate, der Waschflasche und dem mit festem Natriumbicarbonat gefüllten Rohre so vollständig verdrängt, dass man ohne grosse Mühe ein Gas erhält, welches nur 0,025 p.C. seines Volumens unabsorbirt lässt.

Ich suchte ferner nach dem Vorgange anderer Laboratorien das Natriumbicarbonat im hinteren Theile der Verbrennungsröhre durch vollkommen weissen Magnesit aus der Fabrik des Herrn Dr. G. Struve hier zu ersetzen. Dieses Material hat unverkennbare Vorzüge, denn unter allen zu diesem Zwecke in Frage kommenden Carbonaten liefert es die grösste Ausbeute an Kohlensäure (theoretisch 52,38 p.C., während Natriumbicorbonat nur 23,91 p.C. gibt); da ferner die Kohlensäure daraus erst bei starker Hitze und stetig entweicht, so kann man mit Hülfe eines Schirmes die Zersetzung leicht auf bestimmte Stellen beschränken. Ich musste indess von seiner Verwendung durchaus absehen, denn bei zwei Scheinanalysen, wo durch 10 aufeinanderfolgende Operationen die aus Kreide und Schwefelsäure entwickelte Kohlensäure in die nahezu vollständig evacuirte Verbrennungsröhre eingelassen worden war, wurden aus 35 Grm. Magnesit bei Anwendung kurzer und langer Röhren 3,8 bis 5,5 C.C. unabsorbirbares Gas erhalten;

unter gleichen Umständen lieferten 39 Grm. käufliches Natriumbicarbonat nur 0,2 C.C.

Das Messen des bei der Analyse erhaltenen Stickstoffs erfolgte über kalt gesättigter Kochsalzlösung; bei der Diffusion der höchst concentrirten Kalilauge in Wasser werden nämlich aus letzterem stets Luftbläschen in solcher Menge freigemacht, dass dadurch das Resultat (namentlich bei Verwendung kleiner Mengen stickstoffarmer Substanzen) merklich beeinflusst wird.

0,4750 Grm. reines, aus der Chlorwasserstoffverbindung durch Ammoniak gefälltes, bei 105° getrocknetes Sang. unter Zusatz von 0,7 Grm. arseniger Säure mit Kupferoxyd gemischt u. s. w. gaben 19,28 C.C. Stickstoff (frei von Stickoxyd) bei 11,0° C.; der Barometerstand betrug 27″ 9,5‴ (Par. M.) bei 12,1° C. Dies entspricht 18,07 C.C. trockenen Stickstoffs bei 0° und 760 Mm. oder 22,71 Mgrm. = 4,78 p.C. N.

Aus obigen Analysen berechnet sich für das aschefreie, getrocknete Sanguinarin die Formel

1) $\text{Ɵ}_{17}H_{15}N\text{Ɵ}_4 = 297.$

Der Uebersichtlichkeit wegen führe ich noch folgende Formeln auf:

2) $\text{Ɵ}_{17}H_{13}N\text{Ɵ}_4 = 295,$
3) $2(\text{Ɵ}_{16}H_{13}N\text{Ɵ}_3) + H_2\text{Ɵ} = 552,$
4) $\text{Ɵ}_{18}H_{17}N\text{Ɵ}_4 = 311$ nach Gerhardt u. s. w.,
5) $\text{Ɵ}_{19}H_{15}N\text{Ɵ}_4 = 321$ nach v. Gorup-Besanez,
6) $\text{Ɵ}_{19}H_{17}N\text{Ɵ}_4 = 323$ nach Limpricht.

	Ber.						Gef.		
	1.	2.	3.	4.	5.	6.			
C	68,687	69,153	69,565	69,453	71,028	70,588	68,81	68,97	68,80
H	5,051	4,407	5,072	5,466	4,673	5,263	5,28	—	—
N	4,714	4,746	5,072	4,502	4,361	4,334	4,78	—	—
O	21,549	21,695	20,290	20,579	19,938	19,814	—	—	—
	100,001	100,001	99,999	100,000	100,000	99,999			

Folgendes sind die aus Schiel's Analysen umgerechneten Zahlenwerthe für

	Sanguinarin bei 100°			Chelerythrin bei 105°
Kohlenstoff . . .	69,74	69,72	68,61	70,34
Wasserstoff . .	5,29	5,10	5,04	5,21
Stickstoff . . .	5,17	—	—	5,07

Chlorwasserstoff-Sanguinarin. Diese Verbindung, welche mir zur Bereitung des Platinchlorid-, Platincyanür- und Goldchloriddoppelsalzes diente, stellte ich dar durch Sättigen der farblosen, kaltgesättigten ätherischen Lösung des durch Ammoniak ausgefällten Sanguinarins mit getrocknetem Salzsäuregas. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen leitete ich längere Zeit in die über dem voluminösen rothen Niederschlage befindliche Flüssigkeit trockenes Kohlensäuregas, um den Ueberschuss von Chlorwasserstoff annähernd zu entfernen, wusch dann durch oftmaliges Decantiren zuletzt auf dem Filter vollständig mit Aether (die ätherischen Filtrate sind sämmtlich ungefärbt und die Chlorreaction verschwindet auffallend langsam) und trocknete endlich neben Natronkalk über Schwefelsäure im Vacuum bei Lichtabschluss.

Das so erhaltene Chlorwasserstoff-Sanguinarin ist dicht, spröde, erscheint auch bei künstlichem Lichte tief zinnoberroth, löst sich vollständig in Wasser, sowie in Alkohol, und giebt mit Ammoniak rein weisse Fällungen.

Die Verbrennung wurde im Luftstrome ausgeführt; dem Kupferoxyd war etwa die Hälfte seines Gewichtes an geglühtem Bleioxyd zugesetzt, die Substanz ausserdem noch mit scharf getrocknetem chromsauren Blei überdeckt; vorne war eine 10 Cm. lange Schicht aufgerolltes Silberblech.

0,4709 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 1,0048 Grm. CO_2 und 0,2058 Grm. H_2O.

0,4811 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 1,0270 Grm. CO_2 und 0,2135 Grm. H_2O.

Die Stickstoffbestimmung wurde erst nach Varrentrapp und Will mit frischbereitetem Natronkalk in Röhren von 40—45 Cm. Länge und 12—13 Mm. Weite ausgeführt.

0,9678 Grm. Substanz (im Vacuum getrocknet) brauchten 10,69 C.C. $^1/_5$Norm. SO_3 entsprechend 3,09 p.C. N.

0,7547 Grm. Substanz (im Vacuum getrocknet) brauchten 8,81 C.C. $^1/_5$Norm. SO_3 entsprechend 3,27 p.C. N.

0,7126 Grm. Substanz (im Vacuum getrocknet) brauchten 8,27 C.C. $^1/_5$Norm. SO_3 entsprechend 3,25 p.C. N.

Diese Resultate, von denen die beiden letzten sehr gut übereinstimmen, können unmöglich richtig sein; sie wider-

sprechen unter Anderem dem Chlorgehalte der vorliegenden Verbindung, dem Platingehalt des Platinchloriddoppelsalzes und stehen mit dem nach derselben Methode für das Sanguinarin ermittelten Stickstoffgehalt nicht genügend im Einklang.

Aus diesem Grunde war ich genöthigt, den Stickstoff auch hier volumetrisch zu bestimmen. Die folgende im Jahre 1866 ausgeführte Analyse erfolgte nach dem gewöhnlichen abgeänderten Verfahren von Dumas, welches bei den früher unter meiner Leitung hier angestellten Versuchen bei Pikrinsäure, Nitrobenzol und Cinchonin ziemlich befriedigende Resultate ergeben hatte.

Die Röhre von 1,25 M. Länge wurde gefüllt mit Natriumbicarbonat (0,5 M.), körnigem Kupferoxyd, Substanz mit 0,7 Grm. arseniger Säure und Kupferoxyd, körnigem Kupferoxyd und Kupferdrahtrollen (0,25 M.). In einer Reihe von Operationen wurde die Röhre erst mit einer Handluftpumpe (freilich nur schwach) evacuirt, dann Kohlensäure eingelassen, ausserdem noch während 12 Stunden ein Strom der aus Marmor und Salzsäure entwickelten Kohlensäure durchgeleitet.

1,2109 Grm. Chlorwasserstoff-Sanguinarin aus dem Vacuum gaben 50,0 C.C. Stickstoff (über Wasser gemessen) bei 21,4° C.; der herrschende Barometerstand betrug 27″ 10,80‴ bei 21,5° C. Dies entspricht 44,74 C.C. N bei 0° und 760 Mm. und im trockenen Zustande oder 4,64 p.C.

Eine zweite Analyse mit 0,912 Grm. Substanz ausgeführt gab einen noch höheren Stickstoffgehalt. — Weitere Versuche musste ich damals wegen der Unzulänglichkeit des Materials unterlassen.

Die Bestimmung des Chlors *) wurde mit chlorfreiem Kalk

*) Die directe Ausfällung des Chlors mit salpetersaurem oder essigsaurem Silber liess sich nicht durchführen, da organische Substanz mit niederfiel. Bei Versuchen, die HCl-Verbindung im zugeschmolzenen Rohre mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure zu zerlegen, bildete sich stets eine dem Chlorsilber äusserst hartnäckig anhängende Nitroverbindung. — Viel einfacher wäre es, wie ich mich leider zu spät überzeugte, gewesen, erst durch überschüssiges Ammoniak das Alkaloid zu entfernen, das Filtrat mit reinem Natriumcarbonat einzudampfen, um



(aus Calciumnitrat durch allmähliches Eintragen in die nahezu siedendheisse Auflösnng von überschüssigem Natriumcarbonat bereitet) ausgeführt. Gleichzeitig bestimmte ich die Menge des in Form von Ammoniak auftretenden Stickstoffs.

0,7223 Grm. Substanz, im Vacuum getrocknet, mit überschüssigem gebrannten Kalk 2 Stunden geglüht, lieferten 0,66 p.C. N in Form von H_3N. Beim Ansäuern des in Wasser aufgerührten Röhreninhalts mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte trat unverkennbar der Geruch nach Blausäure auf; der Silberniederschlag wurde daher, nach dem Schmelzen, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt und nun das Chlor für sich allein bestimmt. Gefunden: 0,3176 Grm. AgCl entsprechend 0,0785 Grm. Cl oder 10,87 p.C. Chlor.

0,5757 Grm. derselben Substanz in gleicher Weise behandelt, lieferten 0,76 p.C. in Form von H_3N und 0,2466 Grm. AgCl entsprechend 0,06095 Grm. oder 10,59 p.C. Chlor.

0,7241 Grm. Substanz endlich verloren durch anhaltendes Erhitzen auf 95—100° C., wobei keine sichtbare Veränderung eintrat, 0,0384 an Gewicht entsprechend 5,30 p.C. Wasser.

Aus vorstehenden Zahlen berechnet sich für das aus ätherischer Lösung gefällte, im Vacuum getrocknete Chlorwasserstoff-Sanguinarin die Formel

1) $\Theta_{17}H_{17}N\Theta_5 . HCl$ oder $\Theta_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl + H_2\Theta = 351,46$.

Die Aufstellung enthält ausserdem die theoretischen Werthe für die Formeln

2) $\Theta_{17}H_{15}N\Theta_5 . HCl = 349,46$,

3) $2(\Theta_{16}H_{13}N\Theta_4 . HCl) + H_2\Theta = 656,92$,

4) $\Theta_{18}H_{17}N\Theta_4 . HCl + H_2\Theta = 365,46$,

5) $\Theta_{19}H_{15}N\Theta_4 . HCl + H_2\Theta = 375,46$.

---

alles Ammoniak zu verjagen und nun das Chlor aus saurer Lösung zu fällen.

Eine mit dem Rest der genannten Verbindung, nämlich mit 0,3532 Grm. Chlorwasserstoff-Sanguinarin, angestellte Analyse ergab nach der letzteren Methode 0,1478 Grm. Chlorsilber, entsprechend 10,34 p.C. Chlor. — Der Mehrbefund bei obigen Chlorbestimmungen ist wohl auf Rechnung relativ sehr kleiner Mengen von Chlor im Calciumcarbonat, in der Salpetersäure u. s. w. zu schreiben.

	Ber.					Gef.		
	1.	2.	3.	4.	5.			
Kohlenstoff . .	58,044	58,376	58,455	59,104	60,726	58,19	58,22	—
Wasserstoff . .	5,121	4,578	4,567	5,473	4,794	4,86	4,93	—
Stickstoff(volum)	3,983	4,006	4,262	3,831	3,729	4,64	—	—
Sauerstoff . . .	22,762	22,893	21,921	21,890	21,307	—	—	—
Chlor	10,089	10,147	10,796	9,703	9,444	10,87	10,59	10,34
	99,999	100,000	100,001	100,001	100,000			
Wasser in 100 Th. . .	5,121	5,150	2,740	4,906	4,794	5,30	—	—

Als ich obige 0,7241 Grm. Substanz, welche schon zur Wasserbestimmung gedient hatten, anhaltend auf 117° C. erbitzte, begann die erst ganz lockere Masse zu erweichen, es entwichen fortwährend Dämpfe von Chlorwasserstoff und die rückständige Substanz war, wie die nähere Untersuchung lehrte, vollständig verändertes Sanguinarin, chlorfrei, stickstoffhaltig. Weiteres siehe unten. Die totale Gewichtsabnahme betrug 0,1142 Grm. oder 15,77 p.C., der Mehrverlust also beim Erhitzen auf 117° C. statt auf 95° C.: 15,77 — 5,30 = 10,47 p.C., was sehr annähernd einem Molekül Chlorwasserstoff oder 10,374 p.C. entspricht.

Platinchloriddoppelsalz. In der Auflösung des (unter der Luftpumpe getrockneten) Chlorwasserstoff-Sanguinarins in absolutem Alkohol (1 : 1000) erzeugt ein Ueberschuss von Platinchlorid einen reichlichen flockigen, lichtorangegefärbten Niederschlag, der sich indess schlecht absetzt und unter dem Mikroskop keine Krystalle erkennen lässt. Er löst sich in kochendem Wasser merklich und färbt dieses orangegelb. Eine Auflösung von Sanguinarin in überschüssiger concentrirter Essigsäure wird in der Hitze durch Platinchlorid nicht gefällt, beim Abkühlen erfolgt die Ausscheidung in amorphen körnigen Massen.

Die aus alkoholischer Lösung gefällte Verbindung wurde nach achtstündigem Stehen zunächst mit absolutem Alkohol, schliesslich mit Aether (worin sie ganz unlöslich) ausgewaschen und sodann im Vacuum getrocknet. — Die Elementaranalyse wurde wie bei der Chlorwasserstoffverbindung, jedoch ohne Ueberdecken mit chromsaurem Blei ausgeführt, sie ergab wohl aus diesem Grunde den Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch und

in der That konnte nachgewiesen werden, dass Chlorgas in die Kalilauge getreten war.

0,2850 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0,0841 Grm. $H_2\Theta$, sowie 0,0544 Grm. Platin = 19,09 p.C.

0,2230 Grm. derselben Substanz verloren beim längeren Erhitzen auf 110° C. 0,0038 Grm. oder 1,70 p.C. Wasser. Erst bei höherer Temperatur entwichen merklich Chlorwasserstoffdämpfe, während die Masse sich aufblähte, schwarz und blasig wurde. Beim starken Glühen hinterblieben 0,0426 Grm., entsprechend 19,10 p.C. Platin.

Aus obigen Zahlen gelangt man zur Aufstellung der Formel:

$$2(\Theta_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl . PtCl_2) + H_2\Theta = 1024,64 \quad (1)$$

für das im Vacuum getrocknete Platindoppelsalz, während demselben nach dem Trocknen bei 110° die normale Formel

$$\Theta_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl . PtCl_2 = 503,32 \quad (2)$$

zukommt.

Die Zusammenstellung enthält ausserdem noch die Zahlenwerthe für die Formeln:

$$\Theta_{18}H_{17}N\Theta_4 . HCl . PtCl_2 = 517,32 \quad (3)$$

und

$$\Theta_{19}H_{17}N\Theta_4 . HCl . PtCl_2 = 529,33. \quad (4)$$

	Ber.				Gef. (im Vacuum getrock.)	
	1.	2.	3.	4.		
Kohlenstoff . .	39,819	40,531	41,754	43,074	—	—
Wasserstoff . .	3,318	3,179	3,479	3,401	3,28	—
Stickstoff . . .	2,733	2,782	2,706	2,645	—	—
Sanerstoff . . .	14,054	12,716	12,371	12,091	—	—
Chlor	20,764	21,136	20,564	20,097	—	—
Platin	19,312	19,657	19,125	18,692	19,09	19,10
	100,000	100,001	99,999	100,000		
Wasser in 100 Th. . .	1,757	0	0	0	1,70	

Schiel's Analysen hatten ergeben für Sanguinarinplatinchlorid: 18,88; 21,69 und 17,35 p.C. Platin; für Chelerythrinplatinchlorid (bei 105° C. getrocknet): 18,05 p.C. Platin.

Platincyanürdoppelsalz. Zum Zwecke der Elementaranalyse wurde die klare wässrige verdünnte (1 : 350) Auflösung von Chlorwasserstoff-Sanguinarin kalt mit der mässig

concentrirten Auflösung von käuflichem krystallisirten Kaliumplatincyanür (dessen Analyse siehe unten) im Ueberschusse versetzt: der tief rothorange gefärbte, sehr schleimige, amorphe Niederschlag wurde direct aufs Filter gegeben, mit dem Aspirator bis zum völligen Verschwinden der Trübung durch Silberlösung mit kaltem Wasser gewaschen und hierauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das so dargestellte Doppelsalz ist frei von Chlor und von Kalium; es löst sich nicht merklich weder in Wasser noch in Alkohol und Aether. Aus seiner Lösung in der eben genügenden Menge concentrirter Essigsäure wird es durch Zusatz von Wasser vollständig wieder abgeschieden.

0,2099 Grm. der im Vacuum getrockneten Substauz gaben 0,0396 p.C., entsprechend 18,87 p.C. Pt.

0,0830 Grm. derselben Substanz lieferten 0,1637 Grm. $\mathrm{CO_2}$, 0,0289 Grm. $\mathrm{H_2O}$ und 0,0156 p.C. Pt.

0,0667 Grm. wurden behufs der Cyanbestimmung in concentrirter Essigsäure gelöst, sofort mit überschüssigem, salpetersauren Silber versetzt und nun erwärmt. Da das Cyansilber auch bei starker Verdünnung der Lösung orange gefärbt blieb, so wurde es nach dem Auswaschen mit Ammoniak behandelt und aus dem nunmehr farblosen Filtrat durch Ansäuern mit Salpetersäure rein weiss abgeschieden: es gelang so, den Fehler zu vermeiden, welchen man nach v. d. Burg*) bei der Cyanbestimmung mit Silberlösung in ähnlichen Fällen begeht, denn das Cyansilber war weder durch Platin noch durch die organische Basis verunreinigt. Gefunden: 0,0292 Grm. Silber, entsprechend 10,54 p.C. CN.

0,1600 Grm. Substanz (zur Elementaranalyse bestimmt, die aber verunglückte) verloren bei 113—120° C. 0,0033 Grm. an Gewicht, entsprechend 2,06 p.C. Leider habe ich unterlassen, zu prüfen, ob ausser Wasser auch Cyanwasserstoff entweicht.

Für das im Vacuum getrocknete Platincyanürdoppelsalz ergibt sich sonach die Zusammensetzung:

1) $4(\mathrm{C_{17}H_{15}NO_4 . HCy . PtCy}) + \mathrm{C_{17}H_{15}NO_4 . HCy} = 2119,76.$

---

*) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 307.

Unzulässig sind die Formeln:

2) $C_{17}H_{15}NO_4 . HCy . PtCy = 448,94$.

3) $C_{18}H_{17}NO_4 . HCy . PtCy = 462,94$.

4) $C_{19}H_{17}NO_4 . HCy . PtCy = 474,94$.

	Ber. 1.	2.	3.	4.	Gef.	
Kohlenstoff . .	53,214	50,786	51,843	53,059	53,78	—
Wasserstoff . .	3,774	3,564	3,888	3,790	3,87	—
Stickstoff . . .	9,246	9,355	9,072	8,843	—	—
Sauerstoff . . .	15,096	14,256	13,825	13,475	—	—
Platin	18,670	22,039	21,372	20,832	18,80	18,87
	100,000	100,000	100,000	99,999		
Cyan in 100 Th.	11,039	11,583	11,233	10,949	10,54	—

Die beim scharfen Trocknen erfolgende Gewichtsabnahme liesse sich etwa durch den Austritt von 1 Molekül Wasser und 1 Molekül Cyanwasserstoff erklären: $H_2O + HCy = 45$ oder 2,123 p.C.; gefunden: 2,06 p.C.

Um näheren Aufschluss über die so eigenthümliche Zusammensetzung (Sanguinarin $H)_5Pt_4Cy_6$ (sie hat Aehnlichkeit mit der von Quadrat für eine Reihe von Platincyanürdoppelsalzen aufgestellten Formel) zu erlangen, analysirte ich das verwendete Kaliumplatincyanür. Dasselbe bildete schwach gelblichweisse durchsichtige Krystalle von 2—3 Mm. Länge und war frei von Chlor und Schwefel: seine farblose wässrige Lösung reagirte neutral.

0,3917 Grm. dieser Substanz verloren bei 127° C. 0,0338 Grm. Wasser und wurden hierbei matt und lichtstrohgelb; nach dem Erkalten erschienen sie licht orangegelb; bei 188° C. nahm das Gewicht noch um 0,0010 Grm. ab (im Ganzen also um 0,0348 oder um 8,88 p.C.) und die Probe färbte sich grünlichgelb. Durch Zersetzen mit concentrirter Schwefelsäure und Behandeln des Glührückstandes mit kohlensaurem Ammoniak wurden erhalten 0,3516 Grm. $Pt + K_2SO_4$, wovon 0,1840 Grm. Pt und demnach 0,1676 Grm. K_2SO_4. Es berechnet sich daraus die Formel $KCy . PtCy + H_2O = 208,05$.

	Ber.	Gef.
Kalium	18,798 p.C.	19,18 p.C.
Platin	47,556 „	46,92 „
Cyan	24,994 „	— „
Wasser	8,652 „	8,88 „

Die vorliegende Verbindung hat Analoga u. A. in dem Aethylplatincyanür:

$$C_2H_5Cy . PtCy + H_2O$$

und in dem Chininplatincyanür:

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCy . PtCy + H_2O :$$

(bis jetzt war nur die Existenz der Verbindung 2(KCy . PtCy) + $3H_2O$ bekannt). Sie erklärt aber keineswegs die Complicirtheit der oben aufgestellten Formel für das Sanguinarinplatincyanür. — Der Grund für diese anomale Erscheinung musste daher in der Art der Ausfällung oder in anderen Umständen gesucht werden.

Erst kurz vor Schluss dieser Arbeit, als ich, durch qualitative Versuche mit dem Goldchloriddoppelsalz angeregt, dieselben auf den Platincyanürniederschlag ausdehnte, fand ich, dass unter besonderen Umständen der Niederschlag mit Kaliumplatincyanür wesentlich anders auftritt als in der oben beschriebenen Weise. Versetzt man nämlich die Auflösung von Sanguinarin in überschüssiger verdünnter (1 : 10) Schwefelsäure noch heiss mit Kaliumplatincyanür, so erfüllt sich die erst klare Flüssigkeit beim Erkalten mit einem Haufwerk von mit dem blossen Auge wahrnehmbaren strohgelben Krystallen, welche unter dem Mikroskop als einfache dünne Nadeln sich zeigen.

Diesem zweiten Doppelsalze kommt höchst wahrscheinlich die normale Formel (2) zu, da die Gegenwart freier Schwefelsäure das Mitniederfallen von (Sanguinarin H) Cy verhindern dürfte. — Die Analyse konnte nicht mehr vorgenommen werden; jedenfalls aber spricht die Existenz eines zweiten, schon durch seine Farbe und Krystallisationsfähigkeit vom ersten so verschiedenen Doppelsalzes einigermassen für die Richtigkeit der angenommenen Formel 1.

Goldchloriddoppelsalz. a) Niederschlag aus neutraler Auflösung des Chlorwasserstoff-Sanguinarins. — Hauptsächlich in der Absicht, das aus dem Platinchloriddoppelsalze abgeleitete Molekulargewicht zu controliren (was bei dem hohen Atomgewicht des Goldes a priori mit annäherud doppelter Genauigkeit gelingen sollte), stellte ich dieses Doppelsalz zu wiederholten Malen aus alkoholischer, sowie aus wässriger

Lösung dar; das höchst eigenthümliche Resultat, welches sich aus den hierbei erhaltenen Zahlenwerthen ergab, findet eine genügende Erklärung einerseits durch die Kenntniss des Platincyanürdoppelsalzes, andererseits durch das Verhalten saurer Sanguinarinlösungen gegen Goldchlorid und durch die Reactionen des getrockneten Golddoppelsalzes selbst.

Erste Art der Darstellung (zweimal ausgeführt). In der alkoholischen Auflösung von Sanguinarin HCl entsteht bei Zusatz von überschüssigem Goldchlorid ein braunrother, schwerer, flockiger Niederschlag, der keine Andeutung von Krystallisation zeigt. Beim Auswaschen mit absolutem Alkohol wirkt dieser merklich lösend auf den Niederschlag ein, sobald alles Goldchlorid im Filtrate sich befindet. Das Auswaschen wurde daher mit Aether, worin der Niederschlag ganz unlöslich ist, vollendet; das Trocknen geschah bei Lichtabschluss im Vacuum über Schwefelsäure, wobei der Niederschlag entschieden missfarbiger wurde.

Das Golddoppelsalz, welches im feuchten Zustande sich vollständig in heisser concentrirter Essigsäure löst, besitzt nach dem Trocknen im Vacuum diese Eigenschaft nicht mehr vollständig*); ferner nimmt Aether daraus einen Stoff auf, welcher die Fluorescenz erregt und mit dem bei zu scharfem Trocknen des Chlorwasserstoff-Sanguinarins auftretenden Zersetzungsproducte hierin grosse Aehnlichkeit zeigt. Die Doppelverbindung muss sonach eine theilweise Zersetzung erlitten haben, was die folgenden Zahlen denn auch bestätigen.

Die Substanz aus dem Vacuum verliert bei 95—100° C. merklich an Gewicht (gegen $^1/_4$ p.C.), hierbei entweicht aber schon deutlich Chlorwasserstoff; bei höherer Temperatur stösst die Masse ohne sonstige auffällige Veränderung reichlich Salzsäuredämpfe aus, schmilzt dann und wird schwarz, blasig.

0,3078 Grm. Substanz aus dem Vacuum gaben 0,0883 Grm. Gold, entsprechend 28,69 p.C.

0,2125 Grm. Substanz aus dem Vacuum gaben 0,0602 Grm. Gold, entsprechend 28,33 p.C.

---

*) Durch Behandlung der essigsauren Lösung mit Zink wird Sanguinarin mit allen seinen Eigenschaften regenerirt.

0,1740 Grm. Substanz, auf dem Schiffchen verbrannt, gaben 0,2312 Grm. CO_2, 0,0422 H_2O und 0,0498 Grm. Au, entsprechend 36,24 p.C. C, 2,69 p.C. H und 28,62 p.C. Au.

0,1435 Grm., auf dem Schiffchen mit zuvor bei 115° C. ausgetrocknetem Silberoxyd überdeckt, lieferten 0,1968 Grm. CO_2 und 0,0358 Grm. H_2O, entsprechend 37,26 p.C. C und 2,77 p.C. H. (Bei dem Silber waren 10,8 p.C. vom Gewichte des Golddoppelsalzes an Chlor zurückgehalten worden).

0,1484 Grm. Substanz, mit 1 Grm. Kaliumcarbonat und $^1/_2$ Grm. Kaliumnitrat vermischt, werden von Wasser erst nach Alkoholzusatz benetzt; schon beim Erwärmen der Flüssigkeit schwärzt sich die Verbindung offenbar in Folge einer Reduction des Goldchlorids. Nach dem Eindampfen zur Trockene und Schmelzen wurden gefunden 0,0425 Grm. Au und 0,1162 Grm. AgCl, entsprechend 28,64 p.C. Au und 19,33 p.C. Cl.

0,1985 Grm. derselben Substanz, 2 Jahre nach ihrer Darstellung analysirt, lieferten beim Zusammenschmelzen mit 1,3 Grm. Natriumbicarbonat und 0,5 Grm. Kaliumnitrat (unter denselben Bedingungen wie oben), 0,1539 Grm. AgCl, entsprechend 19,17 p.C. Cl.

Die zweite Darstellung des Goldchloriddoppelsalzes geschah auf dieselbe Weise wie oben, nur in wässriger statt in alkoholischer Lösung. Da der feuchte Niederschlag in reinem Wasser sich merklich löst, so konnte das Auswaschen damit nur bis zu einem gewissen Punkte fortgesetzt werden; ich bewirkte dasselbe vorübergehend mit absolutem Alkohol, schliesslich mit Aether. Das Resultat der Analyse war dasselbe wie oben.

0,2122 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0,0603 Grm. Au = 28,54 p.C.

Das aufgefundene Verhältniss zwischen Gold und Chlor entspricht sehr annähernd 15 Atomen Chlor auf 4 Atome Gold, während beim normalen Goldchloriddoppelsalze 4 Atome Chlor auf 1 Atom Gold kommen müssen.

Der Analogie nach (vgl. die Formel des Platincyanürdoppelsalzes) würde dem Goldchloridniederschlag im feuchten, also unverändertem Zustande die Formel



$4(C_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl . AuCl_3) + C_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl$,

welche auf 4 Atome Au 17 Atome Cl verlangt, zu geben sein; da derselbe aber beim Trocknen im Vacuum nachweislich eine Zersetzung erleidet, so erscheint es vielleicht gerechtfertigt anzunehmen, 1 Molekül Goldchlorid zerfalle in Goldchlorür und Chlor; letzteres, indem es auf 1 Molekül Chlorwasserstoff-Sanguinarin einwirke, veranlasse die Substitution von Wasserstoff und gleichzeitig den Austritt von Wasser und Salzsäure. Der Goldchloridniederschlag würde durch das Trocknen im Vacuum übergehen in ein Gemenge von Sanguinaringoldchlorid, Sanguinaringoldchlorür und einem Chlorsubstitutionsproduct des Sanguinarins nach der Formel:

$$[4(C_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl . AuCl_3) + C_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl] - 2HCl - 2H_2\Theta = 3(C_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl . AuCl_3) + C_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl . AuCl + C_{17}H_{10}ClN\Theta_2 = 2767{,}9 \quad (1)$$

Diese Formel entspricht wenigstens genügend den vorliegenden Zahlenwerthen, ist übrigens einer Umänderung fähig. Unzulässig sind dagegen die Formeln:

$$C_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl . AuCl_3 = 635{,}84. \quad (2)$$

$$C_{19}H_{17}N\Theta_4 . HCl . AuCl_3 = 661{,}84. \quad (3)$$

$$C_{21}H_{17}N\Theta_4 . HCl . AuCl_3 = 685{,}84. \quad (4)$$

Die Formel 4 ist rein empirisch; sie widerspricht den Analysen der übrigen Sanguinarinverbindungen.

	Ber.				Gef.				
	1.	2.	3.	4.					
C	36,851	32,084	34,449	36,743	36,24	37,26	—	—	—
H	2,674	2,516	2,720	2,624	2,69	2,77	—	—	—
N	2,529	2,202	2,115	2,041	—	—	—	—	—
O	10,405	10,065	9,670	9,332	—	—	—	—	—
Au	28,325	30,825	29,614	28,578	28,69	28,33	28,62	28,64	28,54
Cl	19,217	22,307	21,431	20,681	19,33	19,17	—	—	—
	100,001	99,999	99,999	99,999					

b) Goldchloridniederschlag in saurer Lösung. — In der heissen Auflösung von Sanguinarin in überschüssiger verdünnter (1 : 10) Schwefelsäure bringt Goldchlorid sofort einen lichtorangegelben flockigen Niederschlag hervor, welcher selbst bei Zusatz von Salzsäure und anhaltendem Kochen nicht verschwindet.

Unvollständig mit Wasser ausgewaschen, löst er sich un-

schwer in kochendem absoluten Alkohol, sowie in heisser concentrirter Essigsäure mit gelber Farbe, daraus beim Erkalten sich vollständig in mikroskopischen Krystallen abscheidend. Weder Salzsäure noch Essigsäure vermögen für sich allein die Bildung eines von dem nach a) bereiteten verschiedenen Niederschlags zu bedingen. — In der alkoholischen Auflösung erfolgt erst nach mehreren Stunden unter dem Einfluss des zerstreuten Tageslichtes die Ausscheidung von metallischem Gold.

Quecksilberjodiddoppelsalz. a) Niederschlag aus neutraler Lösung. In der wässrigen Auflösung von Chlorwasserstoff-Sanguinarin entsteht auf Zusatz von Kaliumquecksilberjodid (3 Theile Quecksilberjodid auf 2 Theile Kaliumjodid) ein lebhaft rother voluminöser Niederschlag, welcher sich nach kurzer Zeit sehr gut absetzt. Nach 24stündigem Stehen mit Wasser bis zum Verschwinden der Silber- und Schwefelammoniumreaction ausgewaschen, erwies sich derselbe frei von Kalium. Im feuchten Zustande ist er in Wasser so unlöslich, dass dieses farblos von ihm abläuft; er ist vollständig amorph, löst sich in kalter Salzsäure nicht merklich und kann aus der heissen orangegelben Auflösung darin durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak wieder abgeschieden werden. Durch Ammoniak wird er beim Kochen zersetzt, indem Sanguinarin frei gemacht wird. In Kaliumjodid ist er unlöslich; Ammoniumsulfid zerlegt ihn sofort unter Bildung von Schwefelquecksilber. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt er zu einer ölartigen dunkelrothbraunen Masse, welche harzartig erstarrt; beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit milchig. Salpetersäure von 1,20 löst ihn beim Erhitzen mit der dem Sanguinarin charakteristischen rothen Färbung.

Beim Kochen mit absolutem Alkohol färbt er diesen gelblich; Zusatz von Wasser trübt diese Lösung schwach.

Der im Vacuum getrocknete Quecksilberjodidniederschlag verändert beim Erhitzen auf 100° sein Gewicht nicht; er ist unlöslich in Alkohol und concentrirter Essigsäure, und wird durch Zink in dieser Lösung nicht zersetzt. Leicht erfolgt die Zersetzung durch Erwärmen mit Schwefelammonium.

0,2036 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz wurden

auf dem Schiffchen mit scharf getrocknetem Silberoxyd überdeckt und bei vorgelegten Kupfer- und Silberspähnen vorsichtig verbrannt. Gefunden 0,1986 CO_2 und 0,0427 H_2O; in der Kalilauge war nach dem Ansäuern keine Reaction auf Jod wahrzunehmen; bei dem Silber waren 35 p.C. J zurückgehalten worden.

0,2384 Grm. Substanz, in ein Glaskügelchen eingeschmolzen und mit 1,4 Grm. Kaliumbichromat und 6 C.C. Salpetersäure von 1,4 in geschlossener Röhre 5 Stunden auf 100 bis 147° C. erhitzt, geben bei Zusatz von salpetersaurem Silber, Sättigen mit schwefliger Säure u. s. w. 0,1871 Grm. Jodsilber, entsprechend 42,41 p.C. J.

Daraus die Formel für das Quecksilberjodiddoppelsalz:

1) $4(C_{17}H_{15}NO_4 . HJ . HgJ_2) + C_{17}H_{15}NO_4 . HJ = 3941$.

Unbrauchbar ist:

2) $C_{17}H_{15}NO_4 . HJ . HgJ_2 = 879$.

	Ber.		Gef.
	1.	2.	
Kohlenstoff . .	25,882	23,208	26,60
Wasserstoff . .	2,030	1,821	2,33
Stickstoff . . .	1,776	1,593	—
Sauerstoff . . .	8,120	7,281	—
Quecksilber . .	20,299	22,753	—
Jod	41,893	43,345	42,41
	100,000	100,001	

b) Niederschlag in saurer Lösung. — In der heissen Auflösung von Sanguinarin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure bringt Kaliumquecksilberjodid sofort einen aus in einander verwachsenen Prismen bestehenden Niederschlag hervor.

Die Auflösung von Sanguinarin in überschüssiger concentrirter Essigsäure wird heiss von dem Reagens nicht gefällt; beim Erkalten aber scheiden sich unzählige orangegelbe Nadeln ab. — Wie beim Kaliumplatincyanür und Goldchlorid, so hat auch hier die Gegenwart freier Säure sowie die Art der Säure grossen Einfluss auf die Farbe und Textur, sowie höchst wahrscheinlich auch auf die Zusammensetzung des betreffenden Niederschlags, was bei späteren Untersuchungen zu beachten sein wird. — Bei der Platinchloridfällung konnte ein solcher Unterschied nicht wahrgenommen werden.

Schwefelsaures Sanguinarin. Der aus ätherischer Lösung des Alkaloids durch überschüssige Schwefelsäure erhaltene und mit Aether vollständig gewaschene Niederschlag löst sich in kaltem Wasser nicht reichlich; in dieser nicht gerade vollständig gesättigten, bei dicken Schichten rubinroth gefärbten, kalten Lösung erzeugt Alkohol keine Färbung, verdünnte (1 : 10) Schwefelsäure aber sofort einen starken voluminösen rothen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit nur noch orange gefärbt erscheint. Bringt man diesen Niederschlag aufs Filter, so löst Wasser, sobald der Ueberschuss von Schwefelsäure ins Filtrat gegangen ist, denselben mit Leichtigkeit auf. Die Schwefelsäure vermindert also seine Löslichkeit bedeutend. — Die Darstellung eines Sanguinarin-Thonerdealauns gelang nicht.

Reactionen des Sanguinarins und seiner Verbindungen.

Das aus Auflösungen seiner Salze durch kohlensäurefreie Alkalien gefällte Sanguinarin (Weinsäure verhindert die Fällung durch Ammoniak nicht) ist bei Anwendung überschüssigen Fällungsmittels weiss, amorph, in Wasser nicht merklich löslich, etwas löslich in heissem verdünnten Ammoniak.

Kohlensaure Alkalien geben einen lichten schmutzig orangegelben Niederschlag, der auch beim Kochen nicht weiss wird. Schwefelammonium fällt weiss. Kohlensaure Magnesia schlägt in der Kälte langsam, beim anhaltenden Kochen aber vollständig, das Sanguinarin aus der wässrigen Lösung seiner Chlorwasserstoffverbindung nieder.

Frisch gefällte Thonerde bleibt beim Kochen mit Chlorwasserstoff-Sanguinarin unverändert, farblos. Durch Bleiessig wird das Alkaloid aus seinen Auflösungen abgeschieden.

Aus der heissgesättigten Lösung in absolutem Alkohol krystallisirt das Alkaloid in weissen warzenförmigen Krystallaggregaten oder auch in durchsichtigen Nadeln; die kaltgesättigte alkoholische Lösung enthält bei 17° C. in 390 Gewichtstheilen noch 1 Gewichtstheil Sanguinarin.

Die ätherischen Lösungen scheinen lange übersättigt zu bleiben, denn bei zwei in Glasröhren eingeschmolzenen Proben

erhielt ich erst nach wochenlangem Liegen Krystalle (weisse Warzen oder farblose, 1 Mm. lange Nadeln). Beim raschen Verdunsten der ätherischen Lösungen bleibt, wie schon Probst bemerkt, das Sanguinarin als terpentinartige klebrige Masse zurück; es erscheint hierin gleichsam überschmolzen, denn nach mehreren Tagen erfolgt die Umwandlung in warzenförmigen Massen. Uebergiesst man die vollständig durchsichtige terpentinartige Masse mit Alkohol von 98 – 99° Tr., so wird sie opak und zeigt ein dem durch Knochenasche getrübtem Glase ähnliches Verhalten im durchfallenden Lichte. Aus der Zusammensetzung des (aus ätherischer Lösung gefällten) Chlorwasserstoff-Sanguinarins ergibt sich durch Vergleich mit der Formel des aus Alkohol krystallisirten Alkaloids der Schluss, dass das Sanguinarin in der ätherischen Lösung als Hydrat enthalten sei und dass die Veränderung durch absoluten Alkohol auf einer Wasserentziehung beruhe.

Auch in Amylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Erdöläther ist das Sanguinarin löslich und ertheilt denselben mehr oder weniger die Eigenschaft violett zu fluoresciren, was ich zuerst bei den ätherischen Lösungen beobachtete und später an den alkoholischen Lösungen ebenfalls bemerkte. In dem Maasse, als das Alkaloid aus solchen Lösungen auskrystallisirt, nimmt auch deren Eigenschaft zu fluoresciren ab.

Das durch Ammoniak aus wässrigen Lösungen niedergeschlagene Sanguinarin wird leicht durch Schütteln mit Aether, Amylalkohol oder Erdöläther von diesen aufgenommen.

Die Auflösungen der Sanguinarinsalze zeigen die Erscheinung der Fluorescenz nicht in so auffälliger Weise, da ihre Fluorescenzfarbe grosse Aehnlichkeit mit der Farbe der Lösungen selbst hat. Leicht bemerkt man indess die rothe Fluorescenz beim Chlorwasserstoff-Sanguinarin sogar bei der Verdünnung 1 : 2000 mit Hülfe folgender Anordnung. Eine 200 Mm. lange Beobachtungsröhre mit planparallelen Deckplättchen, wie sie bei den Polarisationsversuchen mit Zuckerlösungen Anwendung findet, wird vollständig gefüllt und vertical gegen einen dunkeln Untergrund gerichtet, während das Tageslicht horizontal einfällt. Beim Hereinblicken von

Oben zeigt sich dann an der dem Lichte zugekehrten Seite die Fluorescenz ausnehmend schön. Dicke Schichten von Smalteglas nehmen die die fragliche Fluorescenz erregenden Strahlen nicht weg, während die im Innern der Lösung erregte Fluorescenzfarbe beim Betrachten durch dünnere Lagen desselben Glases sofort erlischt.

Das Sanguinarin bewirkt in seiner concentrirten alkoholischen oder ätherischen Auflösung so wenig wie in der wässrigen Lösung seiner Chlorwasserstoffverbindung bei 200 Mm. langer Schicht (im Ventzke-Solcil'schen Apparate) eine bemerkbare Drehung der Polarisationsebene.

Bezüglich der Absorptionserscheinungen zeigen die wässrigen Auflösungen des Chlorwasserstoff-Sanguinarins grosse Aehnlichkeit mit denen von Kaliumbichromat. Die rothen Strahlen werden bei jeder Concentration durchgelassen; bei dünner Schicht verschwindet Ultraviolett und Blau, bei dickerer Schicht auch noch ausserdem das Grün und Gelb. Eigentliche Absorptionsstreifen treten nicht auf. — Diese Versuche wurden auch quantitativ durchgeführt mit Lösungen S_1, S_3 und S_4, welche in 100 C.C.: 50 Mgrm. — 2,5 Mgrm. und 0,5 Mgrm. der im Vacuum getrockneten Chlorwasserstoff-Verbindung enthielten. Der Spectralapparat zeigte die Linien N α bei 100°, K β bei 204—205, Li α bei 83—84°.

Der sichtbare Theil des Flammenspectrums erstreckte sich

bei	S_1	und	200	Mm. langer Schicht von	75—100°.
„	„	„	100	„ „ „ „	75—105°.
„	„	„	50	„ „ „ „	75—110°.
„	S_3	„	200	„ „ „ „	75—127°.
„	„	„	100	„ „ „ „	75—136°.
„	S_4	„	200	„ „ „ „	75—170°.

Bei dieser letzten Beobachtung war die Grenze sehr verschwommen.

Die Salze des Sanguinarins sind meist in Aether unlöslich, was ihre Darstellung sehr bequem macht. Nur bei der Essigsäure ist diese Methode nicht anwendbar, da sie die Auflösung des essigsauren Sanguinarins in Aether vermittelt. — Interessant ist das Verhalten des Sanguinarins zur Benzoësäure.

Vermischt man beide in alkoholischer Lösung, so tritt die allen Sanguinarinverbindungen charakteristische orangegelbe Färbung nur sehr spärlich auf, selbst beim Kochen, ja sie verschwindet sogar vollständig bei Zusatz von Aether, welcher nunmehr die bekannte violette Fluorescenz zeigt. Beim Verdünnen der gelblichen alkoholischen Lösung mit Wasser färbt sich dieses tiefer, orange und ein Theil der überschüssigen Benzoësäure fällt ungefärbt nieder; durch Schütteln mit Aether lässt sich dieser Lösung kein Sanguinarin entziehen. Versetzt man die farblose alkohol-ätherische Lösung von Sanguinarin und Benzoësäure mit Wasser, so färbt sich die wässrige Schicht orangegelb.

Offenbar vermag die Benzoësäure in wässriger Lösung das Sanguinarin zu sättigen; diese Verbindung ist aber so locker, dass sie durch Aether vollständig, durch Alkohol zum Theil zerlegt wird.

Trockene Kohlensäure, sowie Schwefelwasserstoff bringen in der ätherischen Lösung von Sanguinarin keinen Niederschlag und keine Färbung hervor; die Existenz von kohlensaurem Sanguinarin erscheint indess möglich, denn beim Einleiten von sorgfältig gewaschener Kohlensäure in die alkoholische, durch Wasserzusatz eben getrübte Lösung des Alkaloids erhält man eine schwach orangegelbe Flüssigkeit, welche schon beim Stehen viel lichter, beim Kochen aber vollständig entfärbt wird und weisses Sanguinarin abscheidet.

Das Sanguinarin erweist sich in folgenden Fällen als starke Basis. Beim Kochen mit der wässrigen Auflösung von Ammoniumchlorid oder -nitrat macht es Ammoniak frei und bildet eine Verbindung (wahrscheinlich ein basisches Doppelsalz), welche bei Gegenwart eines genügenden Ueberschusses von Ammoniaksalz beim Erkalten der schwach orangegefärbten Lösung in wohlausgebildeten strohgelben Nadeln sich ausscheidet. Aus dieser neutralen Flüssigkeit nimmt Aether kein Sanguinarin auf; Salzsäure bringt in der Kälte die Krystalle nicht zum Verschwinden. In reinem Wasser ist diese Verbindung leicht löslich, während sie durch concentrirte Salzlösungen wieder ausgeschieden wird. Platincyanürkalium gibt damit sofort einen voluminösen orangegelben amorphen

Niederschlag, welcher aus heisser Essigsäure in gelben mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Goldchlorid fällt die heisse wässrige Lösung ebenfalls sofort; der orangegelbe amorphe Niederschlag löst sich in ziemlich viel concentrirter Essigsäure beim Erwärmen. — Aus allen diesen Reactionen geht hervor, dass diese krystallisirbare Verbindung nicht gewöhnliches Chlorwasserstoff-Sanguinarin sein kann; letzteres wird aus stark verdünnter Lösung (1 : 2000) durch festes Chlorammonium ebenfalls ausgesalzen, aber amorph, bräunlichroth, flockig.

Beim Kochen mit Chlorcalcium, salpetersaurem Blei, schwefelsaurem Kupfer und Chlorkupfer wird durch Sanguinarin das Metalloxyd nicht abgeschieden, dagegen entstehen in allen diesen Fällen (und bei entsprechender Concentration der Lösungen) gut krystallisirende Verbindungen von gelber Farbe (voraussichtlich basische Doppelsalze).

Normale Doppelsalze werden erhalten beim Versetzen der alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoff-Sanguinarin mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid, Antimonchlorid und Ferridcyankalium; dieselben sind orangegelb bis orangeroth und zum Theil krystallinisch.

Eine wässrige Auflösung von schwefelsaurem Sanguinarin wird durch eine geringe Menge frisch geglühter (mit Salzsäure gereinigter) Knochenkohle scheinbar nicht verändert; filtrirt man aber durch eine genügend (etwa 0,3 M.) hohe Schicht derselben, so entzieht dieselbe das Alkaloid so vollständig, dass die Flüssigkeit farblos abläuft und nur freie Schwefelsäure enthält; in der Kohle bleibt basisches Salz zurück; denn beim Behandeln der gegen 30 mal mit destillirtem Wasser ausgekochten Kohle mit ammoniakhaltigem Wasser trat die Schwefelsäurereaction wieder stark auf. — Auch thierische Haut (Schweinsblase) vermag verdünnten Lösungen von Chlorwasserstoff-Sanguinarin das Alkaloid vollständig zu entziehen.

Um den Grad der Empfindlichkeit verschiedener Reagentien gegen Sanguinarinsalze zu prüfen, bereitete ich 4 Lösungen: S_1, S_2, S_3 und S_4, welche in 100 C.C. 50 Mgrm. — 12,5 Mgrm. — 2,5 Mgrm. und 0,5 Mgrm. von dem im Vacuum getrockneten Chlorwasserstoff-Sanguinarin enthielten. Verwendet

wurden je 1 bis 5 C.C. dieser Lösungen; die vierte Verdünnung wird nur noch durch Ammoniak angezeigt und ist beinahe ungefärbt, während S_1 die Farbe gesättigter Auflösungen von Kaliumbichromat hat. S_3 schmeckt noch merklich bitter.

1) Ammoniak trübt S_2 sofort und macht es opalisiren; nach wenigen Minuten kommen, namentlich beim Bewegen, weisse Flocken zum Vorschein, welche beim Schütteln mit Aether leicht von diesem aufgenommen werden und denselben deutlich fluoresciren machen. — S_3 erscheint nach 15 Minuten durch eine Unzahl kleiner Flocken getrübt; für die Fluorescenz liegt hier die Grenze der Wahrnehmung bei Schichten von nur circa 20 Mm. Länge. — S_4 lässt erst nach 30 Minuten spärliche gelatinöse Flöckchen erkennen. — Sanguinarin wird also noch aus wässrigen Lösungen abgeschieden, welche $^1/_{200000}$ ihres Gewichts Sanguinarin enthalten.

2) Goldchlorid fällt S_1 sofort reichlich, trübt S_2, namentlich bei Anwendung einer nur eben genügenden Menge von Goldchlorid, sogleich; bei S_3 entstehen erst nach 30 Minuten spärliche Flocken.

3) Platinchlorid erzeugt in S_2 beim Umschütteln sofort orangegelbe Flocken; in S_3 erst nach 5 Minuten spärliche Ausscheidung.

4) Kaliumplatincyanür fällt S_1 reichlich (das Filtrat scheidet auch bei längerem Stehen Nichts mehr ab); gibt mit S_2 nach 15 Minuten deutliche Flöckchen und trübt eben noch S_3.

5) Kaliumquecksilberjodid trübt S_2 und S_3 sofort; mit S_2 bildet es nach 15 Minuten ziegelrothe Flocken; in S_3 entsteht erst nach 2 Stunden ein feinvertheilter fleischrother Niederschlag.

6) Kaliumzinkjodid fällt aus S_1 sofort schmutzig orangegelbe Flocken, aus S_2 erst nach 20 Minuten.

7) Phosphormolybdänsäure, in Ueberschuss angewandt, giebt mit S_1 reichliche bräunlich rothe Fällung, mit S_2 sofort orangefarbige Trübung, mit S_3 schwache gelbliche Trübung.

8) Kaliumbichromat fällt S_1 und S_2 sofort flockig; S_3 zeigt schon nach 2 Minuten orangerothe Flöckchen.

9) Kaliumchromat entfärbt S_2 sofort und giebt eine rein gelbe Trübung.

10) Pikrinsäure (1 Th. in 100 Th. Wasser) erzeugt in S_2, namentlich bei Ueberschuss von Pikrinsäure, sofort einen lichtgelben feinkörnigen Niederschlag; in S_3 nach 1 Minute eine krystallinische schwache Ausscheidung.

11) Jod in Jodkalium erzeugt in S_1 sofort einen braunrothen, zusammenhängenden Niederschlag; mit S_2 starke, mit S_3 schwache Trübung.

12) Tannin (frisch bereitete wässrige Lösung) fällt S_1 nicht sofort; erst nach einigen Minuten entsteht beim Schütteln eine Trübung.

13) Leimlösung (frisch bereitet) fällt S_1 nicht.

Zersetzungen des Sanguinarins.

Bei der trockenen Destillation entweichen alkalische, an Basen der Anilinreihe erinnernde Dämpfe; im Rückstande bleibt blasige Kohle.

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich erst gelbroth, beim Erwärmen grünlich braun bis dunkelgrau unter vollständiger Zersetzung des Alkaloids.

Salpetersäure (selbst rothe rauchende) zerstört die Basis nur schwierig; die tiefblutrothe Färbung, welche anfänglich auftritt, macht beim Kochen und Abdampfen einer gelbrothen Platz; es entsteht eine krystallisirbare Nitrosäure, welche weder die Reactionen der Pikrinsäure, noch die der Styphninsäure, Aloëtinsäure oder Chrysamminsäure zeigt.*)

Chlorgas, mit unterchlorigsaurem Natron gewaschen, bewirkt in der wässrigen Auflösung von schwefelsaurem oder Chlorwasserstoff-Sanguinarin die Ausscheidung eines orangegelben voluminösen Niederschlags; das gelbliche Filtrat reagirt stark sauer und entwickelt beim Kochen mit Natronlauge deutlich Ammoniak. Das feste Product der Einwirkung von Chlorgas löst sich wenig, mit schwach gelber Farbe in

*) Bei dieser sowie bei der folgenden Reaction treten möglicher Weise dieselben Umsetzungsproducte auf wie bei Morphin. — Vorläufige Versuche, das Morphin durch beschränkte Oxydation in Sanguinarin überzuführen, schlugen fehl.



Wasser und ertheilt diesem einen eigenthümlichen adstringirenden Geschmack und neutrale Reaction. Es ist nach dem Trocknen bei 100° bräunlich gelb, porös, giebt beim Erhitzen reichlich Salzsäure und hinterlässt viel blasige Kohle. Auch auf andere Weise kann Chlor nachgewiesen werden. Das Chlorderivat enthält ferner Stickstoff; seine wässrige Lösung färbt sich tiefer auf Zusatz von Alkalien und wird wieder licht beim Ansäuern. Aether färbt sich beim Schütteln mit der reinen wässrigen Lösung gelb, nach Ammoniakzusatz aber nicht mehr. Das Zersetzungsproduct scheint demnach den Charakter einer schwachen Säure zu besitzen. — Durch Natriumamalgam konnte weder in saurer noch in alkalischer Lösung Sanguinarin regenerirt werden.

Kaliumbichromat bewirkt in heisser essigsaurer Lösung sehr schnell die Oxydation des Sanguinarins.

Kaliumpermanganat erzeugt in der Auflösung von Chlorwasserstoff-Sanguinarin einen flockigen rothen Niederschlag, der sich aber bald zersetzt; beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure tritt sofortige Oxydation und Entfärbung ein.

Beim Kochen mit Bleihyperoxyd und Natronlauge wird Sanguinarin rasch zersetzt; es tritt kein Ammoniak auf und das alkalische Filtrat ist farblos.

Unter denselben Umständen entwickelt Morphin reichlich Ammoniak und liefert ein lichtorangegelbes Filtrat, das vielleicht das Morphetin von Marchand enthält.

In der ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber bewirkt Sanguinarin beim Kochen und Stehenlassen keine Veränderung.

Erhitzt man das aus ätherischer Lösung gefällte Chlorwasserstoff-Sanguinarin längere Zeit wenig über 100° C., so erfolgt eine tiefgreifende Zersetzung. Die erst lebhaft rothe Masse färbt sich braunroth, beginnt zu erweichen und entwickelt fortwährend Salzsäure. Der Rückstand löst sich nicht mehr in Wasser; er enthält hauptsächlich einen in concentrirter Essigsäure mit orangerother Farbe löslichen, daraus durch Wasser fällbaren chlorfreien Körper, welcher sich in Aether unvollständig löst und demselben die Eigenschaft, schön blau zu fluoresciren ertheilt; nebenbei entsteht ein anderer

Körper, dessen Lösung in Natriumcarbonat licht carminroth gefärbt ist.

Eine ähnliche Zersetzung erleidet das Chlorwasserstoff-Sanguinarin, wenn man seine wässrige Lösung mit einem Ueberschusse gewöhnlicher Salzsäure einige Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 150° C. erhitzt; es scheidet sich ein röthlich brauner pulvriger Körper ab, der in Wasser unlöslich ist, aber mit Ammoniak eine tiefbraune Lösung liefert, aus der er beim Ansäuern wieder ausfällt. — Viel langsamer erfolgt die Zersetzung beim Verdunsten stark angesäuerter Auflösungen von Chlorwasserstoff-Sanguinarin.

Durch längeres Kochen mit gesättigtem Barytwasser gelang es nicht, aus schwefelsaurem Sanguinarin einen neuen Körper abzuspalten. Im zugeschmolzenen Rohre dagegen erhält man durch stundenlanges Erhitzen auf 150° eine tiefer gehende Wirkung.

Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung und Zink (am besten Zinkstaub) treten ammoniakalische Dämpfe auf, das Sanguinarin verschwindet, denn die Flüssigkeit wird beim Ansäuern nicht mehr roth. Es hat sich ein neuer Körper gebildet, dessen farblose alkoholische Lösung rein blau fluorescirt; beim Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure entsteht eine farblose herrlich violett fluorescirende Flüssigkeit, in welcher Goldchlorid nach einiger Zeit einen flockigen licht orangegelben Niederschlag erzeugt. Der neue Körper, vermuthlich ein Alkaloid, wird aus seinen sauren Auflösungen durch Ammoniak gefällt und beim Schütteln mit Aether von diesem aufgenommen.

Aus dem oben Angeführten hebe ich zum Schluss als Hauptresultate hervor:

1) Dem Sanguinarin kommt keine der bis jetzt aufgestellten Formeln, sondern die neue: $C_{17}H_{15}NO_4$ zu;

2) Die Stickstoffbestimmung mit Natronkalk liefert bei Sanguinarin und seinen Verbindungen ungenügende Resultate;

3) Die in neutralen Lösungen der Sanguinarinsalze erzeugten Niederschläge mit Kaliumplatincyanür, Kaliumqueck-

silberjodid und Goldchlorid eignen sich nicht zur Feststellung des Molekulargewichts.

4) Das durch Reductionsmittel aus dem Sanguinarin entstehende Alkaloid ist verschieden von Morphin, dessen Formel: $C_{17}H_{19}NO_3$ von der des Sanguinarins nur um $H_4 - O = H_6 - H_2O$ differirt und das Sanguinarin als Oxymorphin minus H_4 erscheinen lässt. —

Vielleicht ergiebt sich ein näherer Zusammenhang zwischen Sanguinarin und Chelidonin, welche um die Elemente von Wasserstoff und Cyan sich unterscheiden, man mag die Formel des Chelidonins annehmen zu $C_{19}H_{17}N_3O_3$ oder zu $C_{19}H_{19}N_3O_3$.

LV.

Ueber das Luteïn.

Mit diesem Namen bezeichnet Thudichum (Proceed. Roy. Soc. 17, No. 608, p. 253.) einen bis jetzt noch nicht beschriebenen krystallisirbaren gelben Farbstoff, der sich sowohl in Thieren wie in Pflanzen findet. Man traf ihn in den *corpor. lut.* der Ovarien von Säugethieren, im Blutserum, in den Zellen des Fettgewebes, in dem gelben Fett der Butter und anomal in Eierstockgeschwülsten, Cysten und serösen Ergüssen, ferner regelmässig im Eidotter der eierlegenden Thiere. Im Pflanzenreich beobachtete man ihn im Maissaamen, in Schaalen und Fleisch von Früchten wie Anatto (Orlean), in der Mohrrübe, in den Staubfäden und Blumenblättern vieler Blüthen.

Das Luteïn löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, sowie in eiweisshaltigen Flüssigkeiten, mit gelber Farbe, nur die concentrirte Chloroformlösung ist orangeroth. Das Spectrum dieser Lösungen zeichnet sich aus durch 3 Absorptionslinien im Blau, Indigo und Violett.

Die Krystalle des Luteïns erscheinen mikrokopisch als rhombische Tafeln, meist übereinander gelagert und gelb, wenn dünn, orangeroth, wenn dick. Sie werden durch Salpetersäure vorübergehend blau, dann wieder gelb. Ihre

Lösung in Weingeist wird nur durch essigsaures Quecksilber sogleich und vollständig gelb gefällt, durch Quecksilbernitrat ebenfalls, aber der gelbe Niederschlag wird bald weiss.

Das Luteïn hat grosse Verwandtschaft zu Fetten und zu Albumin und lässt sich nur schwer davon trennen; aus *corpor. lut.* oder Eidotter ausgezogen löst sich mit ihm stets ein öliges Fett, welches phosphorhaltig ist. Es findet sich abgelagert in Körnchen, die mit dem Wachsthum immer breiter und dunkler werden.

Nicht alle gelben Thier- oder Pflanzenfarbstoffe besitzen das Spectrum des Luteïns; identisch damit hat der Vf. nur gefunden die Auszüge folgender Pflanzen: Staubfäden von Saffran, Blumen von *Helianth. ann.* und *macrophyll.*, *Leontod. tarax.*, *Gazania eleg.*, *Marigold* (*Calendula* oder *Caltha*?), *Hyper. oblong.*, *Acac. lepr.*, *Galphim. spl.*, *Stigmatoph. cil.*, *Lankest eleg.*, *Allamanda Hondsonii* und *nerif.*, *Colutea frut.*, *Tagetes luc.* und *pum.*, *Schkuhria atrov.*, *Diplot. tenuif.*, *Virgil. sylv.*, *Oenoth. grandifl.*, *Verbasc. phlom.*, *Chrysops. vill.*, *Helen. autumn.*, *Obelisc. pina.*, *Heliops. laev.*, *Berberis Darw.*, *Solidago serot.*, *Ruta grav.*, *Melil. eleg.*, *Medic. eleg.*, *Dauc. car.*, *Zea Mays*, Beeren von *Anatto*, *Aspar.*, *Physalis Alkek.*, *Solan. dulc.* und *capsic.*, *Cymoph. bet.*, *Crataeg.*, *Crus galli*, *Pyrus aria.* Inzwischen waren bei einigen dieser Extracte nur 2 Absorptionslinien bemerkbar. Dasselbe fand bei Uransalzen statt, aber in ganz anderer Weise.

Gelbe Lösungen mit 1 Absorptionsstreifen in Blau gaben Gelbholz, die Blumen von *Calceolar.* und die gelben Stuhlentleernngen von Säuglingen.

Spectra mit völliger Vernichtung des Blaus lieferten Rhamnin, Luteolin, Quercitrin, Curcuma, Purree, Pikrin und die Extracte von *Coreops. lanc.*, *Helichrys. bract.*, *Viola lutea*, *Arac. decass.*, *Helianth. macroph.*, *Berb. Darw.* (?) und *Gnaphal. foetid.*

Luteïn ist ganz verschieden von Hämatoïdin und Cholophäin (Bilirubin); das von Städeler und Holm beschriebene Hämatoïdin ist nichts anderes als Luteïn und das Hämatoïdin Robin's, Riche's und Mercier's ist nichts als Bilirubin.

Hämatoïdin betrachtet der Vf. als eine noch unbestimmte chemische Substanz.



LVI.

Branntwein aus Rennthierflechte.

Auf seine vorläufigen Untersuchungen (dies. Journ. **104**, 441) gestützt, hat Stenberg im Laufe des verflossenen Jahres die Branntweinbereitung aus Rennthierflechte (*Cladonia rangif.*) im Grossen zu betreiben versucht und berichtet darüber in einer kleinen Monographie: Om tillverkning af lafbränvin. Stockh. 1868.

Er verbreitet sich in diesem Schriftchen über Vorkommen, Einsammlung, Trocknen etc. des Materials, die Darstellung der Maische daraus, Gährungsverlauf, Ausbeute an Weingeist, dessen Eigenschaften, sowie der der Schlempe und giebt ein Journal des Fabrikbetriebs vom 26. Juni bis 14. August und eine durch Zeichnungen erläuterte Beschreibung der Anlage seiner Fabrik. Wir verweisen den sich besonders dafür Interessirenden auf das Original und entnehmen diesem nur einige Einzelnheiten.

Die Umwandlung der Cellulose der Flechte bewirkt der Vf. durch 7 p.C. des unreinen oder 10 p.C. des trocknen und reinen Materials an Salzsäure von 1,165 spec. Gew. Bei dieser Gelegenheit bespricht er den jetzt fast stets in dieser Säure anzutreffenden Arsengehalt, welcher wegen der Verwendung des Destillationsrückstands Beachtung verdient. Er kommt nach einer Berechnung zu dem Resultat, dass derselbe in der factischen Verdünnung, in welcher er sich in der Schlempe befindet, keine Besorgniss erregen darf.

In Bezug auf die Neutralisirung der Säure hat sich der Vf. der Kreide bedient, empfiehlt aber lieber kohlensaures Natron, welches dem die Schlempe verzehrenden Vieh ein angemesseneres, sogar nothwendiges Salz darbietet.

Die Concentration der Maische konnte nur bis 5 p.C. Zuckergehalt betragen, wenn die Gährung gut vor sich gehen sollte, in der gewöhnlichen Getreidemaische beträgt sie 12—14 p.C. Da nun die Gährungszeit der ersteren ebenso lange dauert als die der letzteren, so ergiebt sich für erstere die Nothwendigkeit einer viel geräumigeren Fabrikanlage für die Erzielung gleicher Menge Product.

Von der wirklich vorhandenen Menge Traubenzucker wurden $^7/_{10}$ — $^8/_{10}$ in Weingeist umgewandelt. Der Vf. destillirte denselben als 50procentig und brauchte dazu natürlich wegen der grossen Verdünnung der Maische mehr Zeit als bei der Maische aus Getreide oder Kartoffeln, also auch mehr Brennmaterial, nämlich 75—80 p.C. mehr.

Der Geschmack des erzeugten Branntweins erinnert in der Regel an Genevre und dies kommt daher, weil die Rennthierflechte stets mit etwas Nadeln, Zweigen und Zapfen von Fichten verunreinigt ist. Hat man sie davon ganz befreit, so hat der aus ihr dargestellte Branntwein einen schwach mandelartigen Geschmack.

Das nebenher entstehende Fuselöl scheint ganz verschieden zu sein von dem des Getreides und der Kartoffeln, denn es hat nicht dessen widrigen Geruch und Geschmack. Mit Holzkohle lässt es sich vollkommen entfernen.

Zur Essigsäure-Bereitung hat der Vf. grössere Mengen verwendet und die gewonnene Säure recht gut befunden.

Es versteht sich von selbst, dass von einer Einführung in den Gewerbebetrieb mit volkswirthschaftlichem Nutzen nur für Schweden oder andere nordische Länder die Rede sein kann, wo die Rennthierflechte in so grosser Menge vorkommt. (In seiner kleinen Campagne nahm der Vf. 87975 Pfund in Arbeit.) Aber hier verdient sie auch Beachtung, sei es auch nur, um von der in gewissen Zeiten der Theurung so unheilvollen Verwüstung von Getreide und Kartoffeln abzulenken. Es sind auch schon in verschiedenen Theilen von Schweden Branntweinbrennereien aus Rennthierflechte in voller Thätigkeit.

LVII.

Ueber Säuren der Milchsäure-Reihe.

1) Synthese neuer Glieder.

Frankland und Duppa haben die Vorstellungen über den innern Bau jener Säuren wesentlich auf synthetischem Wege zu klären gesucht und daher im Allgemeinen verschie-



dene Glieder dieser Reihe aus den oxalsauren Aetherarten zu gewinnen versucht, indem sie 1 At. Sauerstoff durch 2 At. einwerthiger Alkoholradicale ersetzten, z. B. so:

$$\underbrace{C_2\begin{cases}O\\OH\\O\\OH\end{cases}}_{\text{Oxalsäure}} \qquad \underbrace{C_2\begin{cases}(CH_3)_2\\OH\\O\\OH\end{cases}}_{\text{Dimethoxalsäure}}$$

Auf diese Weise ging die zweibasige Oxalsäure in eine einbasige Säure der Milchsäurereihe über.

Diese Art Substitution lässt sich leicht bewerkstelligen durch Einwirkung der Zink-Alkoholradicale auf die ätherischen Lösungen der oxalsauren Aetherarten, die in der Regel so eingeleitet wurde, dass man das Jodid des Alkoholradicals mit der oxalsauren Aetherart und viel Zinkgranalien erwärmte (Journ. Chem. Soc. [2] 7, 28—80).

Das Resultat ihrer Untersuchungen fassen die Vff. in folgenden Sätzen zusammen:

1) Alle Säuren der Milchsäure-Reihe sind wesentlich einbasig, und zwar von viererlei Art: normale, secundäre, normal C_nH_{2n}-haltige und secundär C_nH_{2n}-haltige. Jede derselben hat ihre eignen Aetherreihen, in denen der Wasserstoff des Hydroxyls im positiven Bestandtheil der Säure durch ein positives oder negatives organisches Radical ersetzt ist.

2) Die normalen Säuren leiten sich von der Oxalsäure ab und zwar durch Vertretung eines Sauerstoffatoms entweder durch 2 At. H oder durch 1 At. H und 1 At. eines Alkoholradicals.

3) Die secundären entstehen aus Oxalsäure durch Vertretung eines Sauerstoffatoms durch 2 At. eines einwerthigen Alkoholradicals.

4) Die C_nH_{2n}-haltigen haben dieselbe Bildungsart wie die vorigen, nur mit dem Unterschied, dass zwischen den beiden halben Oxatyl-Molekülen noch ein C_nH_{2n}-Radical (zweiwerthiges) eingeschoben ist.

5) Die Beziehung der Milchsäurereihe zur Essigsäurereihe ist die von Kolbe hervorgehobene: durch Wasserstoffersatz an der Stelle des Hydroxyls, Aethoxyls etc. in dem

positiven Radical einer Milchsäure wird diese in ein Glied der Essigsäurereihe verwandelt.

6) Ebenso einfach ist die Beziehung zur Acrylreihe, sie veranschaulicht sich in dem Schema:

$$\underbrace{\begin{cases} C(CH_3)HHO \\ COHO \end{cases}}_{\text{Milchsäure}} \qquad \underbrace{\begin{cases} C(CH_2)H \\ COHO \end{cases}}_{\text{Acrylsäure}}$$

A. *Diäthoxalsäure.* Wenn die Mischung von Oxaläther und Zinkäthyl zuerst bis 70°, dann auf 100° C. erwärmt ist, so giebt die gelbliche ölige Flüssigkeit bei 130° C. kein Destillat. Setzt man Wasser hinzu, so entweichen Ströme von Aethylwasserstoff und bei nachheriger Destillation erhält man schwachen Weingeist, mit einem öligen Aether gemischt. Letzterer hat die Zusammensetzung $C_8H_{16}O_3$, ist also isomer mit dem Aether der Leucinsäure und wird von den Vff. der Aether der Diäthoxalsäure genannt. Die Reaction bei dieser Bildung ist folgende:

$$\underbrace{\begin{matrix} CO(C_2H_5O) \\ CO(C_2H_5O) \end{matrix}}_{\text{Oxaläther}} + \underbrace{2(Zn(C_2H_5)_2)}_{\text{Zinkäthyl}} = \underbrace{\begin{cases} C(C_2H_5)_2(OZnC_2H_5) \\ CO(C_2H_5)O \end{cases}}_{\text{Zinkmonäthyldiäthoxalsaurer Aether}} + \underbrace{\begin{matrix} ZnC_2H_5 \\ C_2H_5O \end{matrix}}_{\text{Zinkäthyläthylat}}.$$

$$\begin{cases} C(C_2H_5)_2(OZnC_2H_5) \\ CO(C_2H_5)O \end{cases} + 2H_2O = \underbrace{\begin{cases} C(C_2H_5)_2HO \\ CO(C_2H_5O) \end{cases}}_{\text{Diäthoxalsaurer Aether}} + \underbrace{ZnH_2O_2}_{\text{Zinkoxydhydrat}} + \underbrace{C_2H_5H.}_{\text{Aethylwasserstoff}}$$

Die Verbindung zinkmonäthyl-diäthoxalsaurer Aether konnte nicht isolirt werden, sie existirt aber, wie unten gezeigt werden wird.

Der *diäthoxalsaure Aether* ist farblos, durchsichtig, etwas ölig, von durchdringend ätherischem Geruch und scharfem Geschmack. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Spec. Gew. 0,9613 bei 18,7° C. Siedepunkt 175° C. Dampfdichte 5,24 (berechnet 2 Vol. 5,528). Unzersetzt flüchtig.

Wird zu demselben (innerhalb einer Frostmischung) Zinkäthyl geträufelt, so zischt jeder Tropfen, es entweichen Ströme Aethylhydrür und die Mischung erstarrt zu einer zähen weissen Masse, die bei 100° C. von neuem Ströme von Gas aushaucht

und zu einer pechartigen Substanz erstarrt. Wird die weisse Masse mit Wasser behandelt, so braust sie auf und scheidet Zinkoxydhydrat ab. Quantitative Versuche lehrten, dass die Reaction nach der Gleichung verläuft

$$\frac{C(C_2H_5)HO}{CO(C_2H_5O)} + Zn(C_2H_5)_2 = \frac{C(C_2H_5)_2(OZnC_2H_5)}{CO(C_2H_5O)} + C_2H_6.$$

Zinkäthyl-diäthoxalsaures Aethyloxyd ist farblos, klebrig, löslich in Aether, zersetzt sich mit Wasser in der oben angeführten Weise nnd absorbirt begierig Sauerstoff und Jod.

Diäthoxalsaurer Amyläther, $C_{11}H_{22}O_3$, wurde dargestellt durch Behandlung eines Gemisches von Jodäthyl und oxalsaurem Amyläther durch Zink. Er ist farblos, ölig, von etwas fuseligem Geruch, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Weingeist und Aether. Spec. Gew. 0,93227 bei 13° C. Siedepunkt 225°. Dampfdichte 6,74 (ber. 6,97). Er kann weder durch den Siedepunkt noch durch das spec. Gew. von dem ihm isomeren äthylamylhydroxalsauren Aether unterschieden werden, aber sofort durch die Zersetzungsproducte mit Kali.

Diäthoxalsaurer Baryt, aus dem Aether durch Barythydrat dargestellt, ist sehr leicht löslich und krystallisirt $C_{12}H_{22}BaO_6$. Man kann aus ihm durch Zersetzen mittelst Schwefelsäure und Schütteln mit Aether die freie Säure darstellen.

Diäthoxalsäure krystallisirt aus Aether in glänzenden Prismen, die im Vacuo getrocknet aus $C_6H_{12}O_3 = \begin{cases} C(C_2H_5)HO \\ COHO \end{cases}$ bestehen. Sie lösen sich leicht in Alkohol oder Aether, etwas weniger in Wasser. Aus letzterem mit etwas Schwefelsäure vermischt, scheiden sie sich in prächtigen grossen schiefen Prismen aus. Sie fühlen sich fettig an, schmelzen bei 74,5° C., sublimiren dabei langsam und zersetzen sich unter ihrem Kochpunkt. Sie schmecken sauer, röthen Lakmus stark, treiben Kohlensäure aus und bilden eine Reihe Salze, die alle in Wasser sich lösen.

Das *Silbersalz*, $C_6H_{11}AgO_3 + {}^1/_2H_2O$, bildet glänzende, von einem Mittelpunkt ausstrahlende Nadeln.

Das *Kupfersalz* trocknet zu einer grünen gummiartigen Masse ein.

Das *Zinksalz* bildet perlglänzende in etwa 300 Th. Wasser von 16° C. lösliche Blätter, die sehr leicht in Jodzinklösung aufgenommen werden.

B. *Dimethoxalsäure*, aus ihrem Barytsalz abgeschieden, aus Aether krystallisirt, giebt leicht grosse schöne Prismen, die bei 75,7° C. schmelzen, schon bei gewöhnlicher Temperatur ein wenig, bei 50° leicht sublimiren und bei 212° C. kochen, unverändert destillirend. Zusammensetzung $C_4H_8O_3$

$$= \begin{cases} C(CH_3)_2HO \\ COHO \end{cases}$$

Das *Barytsalz*, $C_8H_{14}BaO_6$, krystallisirt in glänzenden Nadeln, die sehr leicht in Wasser und Alkohol, fast nicht in Aether sich lösen und nach frischer Butter riechen.

Das *Silbersalz* scheidet sich in perlglänzenden Blättern, $C_4H_7AgO_3$, aus. Die Säure ist isomer mit Städeler's Acetonsäure, Würtz's Butylactinsäure und Friedel-Machuca's Oxybuttersäure.

Die Einwirkung des Zinks auf ein Gemisch von Aethyljodid und oxalsauren Methyläther lieferte eine ölartige Flüssigkeit, sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löslich, von 0,9896 spec. Gew. bei 16,5° C. und 165° C. Siedepunkt und von der Zusammensetzung des *diäthoxalsauren Methyloxyds*, $C_7H_{14}O_3$. Dieselbe gab durch Baryt zersetzt eine schöne krystallisirbare Säure von der Form nnd Eigenschaften der Diäthoxalsäure, aber die Vff. tragen Bedenken, sie mit letzterer zu identificiren, weil das Silbersalz derselben wasserfrei nnd in etwas anderer Gestalt krystallisirt.

C. *Aethylmethoxalsäure* entsteht, wenn Zink mit Jodäthyl, Jodmethyl und Oxaläther digerirt wird, und zwar bildet sich der betreffende Aethyläther fast ohne eine Beimengung der Diäth- und Dimethoxalsäure-Verbindung, entsprechend der Gleichung

$$\underbrace{\begin{cases} CO(C_2H_5O) \\ CO(C_2H_5O) \end{cases}}_{\text{Oxaläther}} + 4Zn + 2C_2H_5J + 2CH_3J = \underbrace{\begin{cases} C(C_2H_5)(CH_3)(OZnCH_3) \\ CO(C_2H_5O) \end{cases}}_{\text{Zinkmethyl-Aethmethoxalsaures Aethyl}} + 2ZnJ_2 + ZnC_2H_5(C_2H_5O).$$

$$\left\{\begin{matrix}C(C_2H_5)(CH_3)(OZnCH_3)\\CO(C_2H_5O)\end{matrix}\right. + 2H_2O = \underbrace{\left\{\begin{matrix}C(C_2H_5)(CH_3)HO\\CO(C_2H_5O)\end{matrix}\right.}_{\text{Aethmethoxalsaurer Aether}} + CH_4 + Zn(HO)_2.$$

Aber das Zinkoxyd scheint einen Antheil desselben bei der Abdestillation zu zersetzen und daher enthält der Rückstand äthylmethòxalsaures Zink.

Der *äthylmethoxalsaure Aethyläther* ist farblos, beweglich, riecht wie der Oxaläther, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Siedepunkt 165,5° C. Dampfdichte 4,98 (ber. für 2 Vol. 5,04). Spec. Gew. 0,9768 bei 13° C. Er wird leicht durch Alkalien und Baryt zersetzt.

Das *Barytsalz*, $C_{10}H_{18}BaO_6$, krystallisirt in schön strahligen Massen von Seidenglanz und ist leicht in Wasser löslich. Durch Schwefelsäure zersetzt giebt es

Aethylmethoxalsäure, $C_5H_{10}O_3$, als weisse Krystallmasse von 63° C. Schmelzpunkt, 190° Siedepunkt, bei 100° sublimirbar, beim Kochen sich zersetzend. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Wasser, auf letzterem rotirend.

Das *Silbersalz*, $C_5H_9AgO_3$, krystallisirt in glänzenden Warzen, die ziemlich in Wasser sich lösen.

D. Bei der Einwirkung des Zinks auf Jodamyl und Oxaläther bilden sich Aethyläther *dreier Säuren*, welche durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden können. Der zwischen 200 und 205° C. übergehende Theil enthält den Aether der Amylhydroxalsäure, der zwischen 222 und 226° C. übergehende Theil den der Amyläthyloxalsäure und der zwischen 260 und 264° destillirte Antheil den der Diamyloxalsäure.

Aus diesen Aetherarten lassen sich auf gewöhnliche Weise die betreffenden Säuren abscheiden, deren Eigenschaften folgende sind.

a. Amylhydroxalsäure, $C_7H_{14}O_3 = \left\{\begin{matrix}C(C_5H_{11})HHO\\COHO\end{matrix}\right.$, aus dem Barytsalz, welches durch Zersetzung des Aethyläthers mit Baryt entstanden war, durch Schwefelsäure abgeschieden, gab aus ätherischer Lösung verdunstet, ein dickes unkrystallisirbares Oel. Dagegen aus dem Zinksalz abgeschieden kry-

stallisirt sie in schönen perlglänzenden Blättern von 60,5° C. Schmelzpunkt, die nur spärlich in Wasser sich lösten.

Das *Barytsalz*, $C_{14}H_{26}BaO_6$, aus der ersteren Säure (aus dem Aether) bildete eine weisse krystallinische Masse, das aus der zweiten Säure (aus dem Zinksalz) schöne perlglänzende Schuppen wie Paraffin.

Das *Kalksalz* aus der ersten Säure glich dem Barytsalz.

Das *Kupfersalz* der zweiten Säure bildete hellblaue, spärlich lösliche Schuppen, $C_{14}H_{26}CuO_6$.

Der *Aethyläther*, $\left\{\begin{matrix} C(C_5H_{11})HHO \\ CO(C_2H_5)O \end{matrix}\right. = C_9H_{18}O_3$, ist eine ölige gelbe Flüssigkeit von 0,9449 spec. Gew. bei 13° C., angenehm gewürzhaftem Geruch, 203° C. Siedepunkt und 5,47 Dampfdichte (ber. 6,0).

β. Amyläthylhydroxalsäure, $C_9H_{18}O_3 = \left\{\begin{matrix} C(C_5H_{11})(C_2H_5)HO \\ COHO \end{matrix}\right.$, aus ihrer Aethylverbindung durch Kalilauge abgeschieden und aus Aether verdunstet, bildet ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel.

Ihr Baryt- und Silbersalz sind in Wasser löslich.

Ihr Aethyläther, $\left\{\begin{matrix} C(C_5H_{11})H(C_2H_5)O \\ COC_2H_5O \end{matrix}\right. = C_{11}H_{22}O_3$, ist eine strohgelbe etwas fuselig riechende Flüssigkeit von 0,9399 spec. Gew. bei 13° C. und 224—225° C. Siedepunkt. Dampfdichte 6,29 (ber. 6,92).

γ. Diamyloxalsäure, $\left\{\begin{matrix} C(C_5H_{11})_2HO \\ COHO \end{matrix}\right. = C_{12}H_{24}O_3$, aus Weingeist verdunstet, bildet ein Netzwerk seideglänzender Fasern, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether. Schmelzpunkt 122° C. Sublimirbar in schneeflockenähnlichen Aggregaten.

Ihr *Barytsalz*, $C_{24}H_{46}BaO_6$, krystallisirt in kleinen elastischen Nadeln, die trocken wie Wolle aussehen. Es ist spärlich in Wasser löslich. Seine Lösung in Weingeist dient am besten zur Darstellung der freien Säure.

Ihr *Aethyläther*, $C_{14}H_{28}O_3$, ist ein dickes Oel von 0,9317 spec. Gew. bei 13° C. Dampfdichte 5,9 (ber. 8,4). Siedepunkt 262° C. Unverändert destillirbar.

Ueberblickt man die Eigenschaften der vorstehend beschriebenen Aetherarten, so drängen sich zweierlei Thatsachen auf:

1) ihr spec. Gew. nimmt zu in umgekehrtem Verhältniss zu ihrem Atomgewicht. Das höchste Gewicht (1,042) hat die Verbindung $C_5H_{10}O_3$, das geringste (0,9137) die Verbindung $C_{14}H_{28}O_3$;

2) je höher das Atomgewicht, um so mehr weichen die berechneten Dampfdichten von den gefundenen ab. Dies beruht offenbar auf der Neigung der höheren Glieder, in der Hitze zu zerfallen (Dissociation).

Eine auffällige Beobachtung machten die Vff., als sie Jodamyl, oxalsauren Amyläther und Zink auf einander wirken liessen. Es bildete sich, wie vorauszusehen war, *diamyloxalsaurer Amyläther*, der zwischen 280—290° C. kochte; aber nebenbei noch eine andere Aetherart von 215—220° Siedepunkt, deren Säure ein schön krystallisirendes Silbersalz mit allen Eigenschaften des capronsauren lieferte, womit auch die Zusammensetzung $C_6H_{11}AgO_2$ übereinstimmte. Die Entstehung dieser Säure ist nicht anders erklärbar als dadurch, dass das Molekül des oxalsanren Amyläthers sich in 2 Hälften von Amyloxatyl $CO(C_5H_{11}O)$ spaltete nnd diese sich mit Amyl zu dem capronsauren Amyläther vereinigten: $\left\{\begin{matrix}CO(C_5H_{11}O)\\CO(C_5H_{11}O)\end{matrix}\right.$ $+ 2C_5H_{11} = 2(CC_5H_{11}O(C_5H_{11}O))$. Die Quelle für das Amyl in dieser Reaction zeigte der Verlauf der Operation, indem sich fortwährend Ströme von Amylen und Amylhydrür — den gewöhnlichen Zersetzungsproducten des Amyls — entwickelten.

Ob diese Reaction (d. h. die Entstehung einer fetten Sänre) eine allgemeine bei jenen Vorgängen sei, ob also z. B. bei der Bildung der Methoxalsäure Essigäther, der Aethoxalsäure Propionäther entstehen, haben die Vff. bis jetzt ununtersucht gelassen, sie werden aber das Versäumte nachholen.

Zum Schluss stellen die Vff. Betrachtungen an über die Constitution der zur Milchsäure-Reihe gehörigen Säuren. Die obigen Formeln zeigen, dass in allen diesen Säuren die Gruppe COHO unverändert enthalten ist. Dieselbe wird auch in der

Essig- und Acrylsäure-Reihe angetroffen und scheint in der That diejenige zu sein, welche einer organischen Verbindung den Charakter einer Säure aufprägt. Die Vff. betrachten sie daher als ein organisches Radical, wie so viele andere noch nicht isolirt dargestellte, und nennen sie *Oxatyl*, weil sie in nächster Beziehung zur Oxalsäure steht, die ja nichts anderes als das Molekül davon ist: $\begin{cases} COHO \\ COHO \end{cases}$.

Das Halbmolekül Oxatyl steht andererseits in nächster Beziehung zum Cyan, wie die zahlreichen Uebergänge von Cyanüren der Alkoholradicale in Säuren, worin COHO enthalten ist, lehren.

Betrachtet man das Oxatyl als ein Methyl, in welchem 2H durch O und 1H durch HO ersetzt sind, so ergiebt sich für die Formeln der meisten grossen Familien organischer Verbindungen eine bisher unerreichte Einfachheit (ohne deren Atomenconstitution zu kennen). Der Uebergang aus einer Familie in eine andere beruht auf diese Weise nur in der Substitution des im Oxatyl enthaltenen Hydroxyls durch andere einfache oder zusammengesetzte Radicale.

Wird z. B. in einer Säure, wovon das Oxatyl ein Bestandtheil ist, des letzteren Hydroxyl durch ein Metallsuperoxyd ersetzt, so bildet sich das betreffende Salz; wird es durch Methoxyl, Aethoxyl etc. ersetzt, so entsteht die betreffende Aetherart; wird es durch Wasserstoff ersetzt, so bildet sich ein Aldehyd; wird es durch ein basisches einwerthiges Radical ersetzt, so hat man ein Keton; tritt ein Halogen an seine Stelle, so entstehen die sogenannten Haloidverbindungen der Säureradicale; ist Sauerstoff der Stellvertreter, so bilden sich die Anhydride und wenn endlich Amid seine Stelle einnimmt, so entsteht ein Amid oder eine Amidsäure.

Auf alle organische Säuren angewendet machen die Vff. endlich die Assertion: dass jede organische Säure, die n Halbmoleküle Oxatyl enthält, n-basig sei.

In Bezng auf die Säuren der Milchsäure-Reihe lauten die Ansichten der Vff. dahin, dass die bis jetzt bekannten Glieder in 8 Abtheilungen zerfallen, welche folgende Ueberschriften haben:

1) normale Säuren,
2) normale Aethersäuren,
3) secundäre Säuren,
4) secundäre Aethersäuren,
5) normale Elayl *) - Säuren,
6) normale Elayl-Aethersäuren,
7) secundäre Elayl-Säuren,
8) secundäre Elayl-Aethersäuren.

Ihre Ansichten über den Bau der genannten Abtheilungen haben die Vff. durch graphische Formeln erläutert, ebenso die Zersetzungsweisen und den Isomerismus. Rücksichtlich aller dieser Veranschaulichungen verweisen wir den Leser auf das reiche Original.

LVIII.

Das Verhalten des Wasserstoffs zum Palladium.

Von

Thom. Graham.

(Proceed. of the Roy. Soc. **17**, No. 108, p. 212.)

(Fortsetzung von Bd. **105**, 297.)

Man hat oft aus chemischen Gründen behauptet, das Wasserstoffgas sei der Dampf eines höchst flüchtigen Metalls. Dann drängt sich von selbst der Gedanke auf, dass das mit Wasserstoff beladene Palladium eine Legirung desselben sei, in welcher die Flüchtigkeit des einen Elements durch seine Verbindung mit dem andern aufgehoben ist, während das metallische Ansehen auf Rechnung beider Bestandtheile kommt. In wie weit eine solche Ansicht berechtigt sei, wird die nachfolgende Untersuchung der Eigenschaften des Wasserstoffs im metallischen Zustand lehren, in welchem es *Hydrogenium* genannt werden mag.

---

*) Wir haben das Wort Olefine (C_nH_{2n}) durch Elayl übersetzt, obwohl es nicht richtig ist, denn heute bedeutet das englische Wort olefine nicht mehr Elayl.

1) *Dichtigkeit.* Das spec. Gew. des mit seinem 8—900-fachen Volum Wasserstoffgas beladenen Palladiums ist merklich verringert; was indess nicht auf die gewöhnliche Art durch Eintauchen in Wasser ermittelt werden kann, weil sich dann fortwährend kleine Bläschen Wasserstoff entwickeln. Da aber die linearen Dimensionen des beladenen Palladiums so beträchtlich sich verändert haben, dass die Differenz leicht messbar ist, so lässt sich auf diesem Wege die erwünschte Zahl für die Dichtigkeit des Hydrogeniums durch Rechnung feststellen. Palladiumdraht lässt sich leicht mit Wasserstoff beladen, wenn man mit demselben als negativen Pol verdünnte Schwefelsäure elektrolysirt. Die Länge des Drahts vor und nach der Beladung findet man durch Streckung desselben mittelst eines und desselben mässigen Gewichts, welches keine dauernde Ausdehnung bewirkt, auf einem ebenen Maassstab, der in Hundertel eines Zolls getheilt ist und mittelst eines Verniers noch Ablesung eines $^1/_{1000}$ gestattet. Die zu messende Entfernung ist durch zwei feine gekreuzte Linien markirt, welche nahe an jedem der beiden Enden des Drahts eingekratzt sind.

Versuch 1. Der aus geschweisstem Palladium gezogene Draht war hart und elastisch, von 0,462 Mm. Durchmesser und 12,38 spec. Gew. Er war an jedem Ende zu einer Schlinge umgebogen, in deren Nähe sich die Marke befand. Die Schlingen hatte man gefirnisst, um die Verschluckung des Wasserstoffs nur auf den zwischen den Marken befindlichen und zu messenden Theil zu beschränken. Zur Streckung des Drahts war eine der Schlingen fest geklemmt, während durch die andere ein Faden gezogen war, welcher über eine Rolle lief und mit $1^1/_2$ Kilogrm. belastet wurde, ein zur Geradstreckung genügendes und keine ungehörige Dehnung bewirkendes Gewicht. Die Beladung mit Wasserstoff geschah in einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten schmalen Gefäss, in welches der Palladiumdraht als negative Elektrode und ein eben so langer dicker Platindraht als positive nahe daneben eintauchten, den Strom lieferten 2 kleine Bunsen'sche Elemente von je etwa $^1/_2$ Liter Inhalt. Wenn die Elektrolyse $1^1/_2$ Stunden gedauert hat, so hat sich der Palladiumdraht

mit Wasserstoff fast ganz gesättigt. Man misst denselben, notirt die Längenzunahme, trocknet ihn mit einem Tuch und erhitzt ihn in einem langen engen Glasrohr, welches mittelst der Sprengel'schen Pumpe evacuirt wird. Das entwickelte und aufgefangene Wasserstoffgas wird gemessen und auf 0° und 760 Mm. B. reducirt.

Die ursprüngliche*) Länge des Palladiumdrahts betrug 609,144 Mm. und sein Gewicht 1,6832 Grm. Er wurde mit seinem 936fachen Volum Wasserstoff beladen, dieses betrug dem Volumen nach 128 C.C. und wog demnach 0,01147 Grm., die nachherige Glühung ergab den Gewichtsverlust zu 0,01164 Grm. Nach der Beladung mass der Draht 618,923 Mm., hatte also in der Länge um 9,779 Mm. zugenommen. Die Zunahme der linearen Ausdehnung ist demnach von 100 zu 101,605 und im Kubikinhalt von 100 zu 104,908, wenn man die Ausdehnung nach allen Richtungen gleich voraussetzt. Angenommen, die beiden Metalle vereinigen sich ohne Volumveränderung, so hat die Legirung demnach folgende Zusammensetzung dem Volum nach

		procentig
Palladium . .	100	95,32
Hydrogenium .	4,908	4,68

Die Ausdehnung, die das Palladium erfährt, ist ungeheuer, falls man sie blos auf die Volumveränderung dieses Metalls bezieht, und übersteigt die desselben zwischen 0° und 100° C. um das 16fache.

Die Dichtigkeit des beladenen Drahts war von 12,3 auf 11,79 vermindert. So wie sich nun 100 zu 4,91 verhält, so das Volum des Palladiums (0,1358 C.C.) zu dem Volum des Hydrogeniums (0,006714 C.C.). Dividirt man also das Ge-

---

*) Es ist zu bedauern, dass der Vf. nicht genau angegeben hat, wie er das Gewicht der zwischen den beiden Marken befindlichen Drahtlänge erfahren hat; denn auf diese kommt es doch allein an. Bezöge sich die Zahl 1,6832 Grm. auf das Gewicht des ganzen Drahts sammt Schlingen, so würde die nachfolgende Berechnung natürlich falsch sein. Wir müssen also die Zahl 1,6832 für das Gewicht des Drahts von Marke zu Marke annehmen, ohne zu wissen, wie der Vf. es bestimmte.

D. Red.

wicht des Hydrogeniums 0,01147 durch sein Volum in der Legirung 0,006714, so finden wir das

spec. Gew. des Hydrogeniums = 1,708,

dieses ist also nahe dem des Magnesiums (= 1,743).

Die Austreibung des Wasserstoffs aus dem Draht ist von einer ungewöhnlichen Zusammenziehung des letzteren begleitet. Wendet man dabei eine mässige Hitze an, so geht der Draht nicht blos zu seiner ursprünglichen Länge zurück, sondern zieht sich unter diese um so viel zusammen, als er sich früher darüber hinaus verlängert hatte. Der anfangs 609,144 Mm. messende und um 9,77 Mm. länger gewordene Draht hatte sich zuletzt auf 599,444 Mm. verkürzt, also um 9,7 Mm. zusammengezogen. Und diese Verkürzung ist dauernd. Dabei nahm das spec. Gew. nicht zu, sondern fiel ein wenig, nämlich von 12,38 auf 12,12, zum Beweis, dass diese Zusammenziehung des Drahts nur seine Länge betrifft. Das Resultat ist die Umkehrung der Dehnung beim Drahtziehen. Die Verkürzung des Drahts kommt möglicher Weise auf Rechnung eines Effects beim Drahtziehen, der die Metalltheilchen in einem Zustande ungleicher Spannung lässt, einer Spannung, welche überwiegend in der Längsrichtung des Drahts ist. Die Metalltheilchen scheinen beweglich geworden und in dem Maasse als der Wasserstoff entweicht sich zu richten; der Draht zieht sich in der Länge zusammen und dehnt sich, wie sich aus seiner schliesslichen Dichtigkeit zu ergeben scheint, gleichzeitig nach andern Richtungen aus.

Ein mit Wasserstoff so beladener Draht, mit Magnesiapulver eingerieben (um die Flamme leuchtend zu machen), brennt wie ein Wachsdocht, wenn man ihn in einer Lampenflamme glüht.

Versuch 2. Eine andere Probe Palladiumdraht, ganz gleich wie im vorigen Versuch behandelt, lieferte folgendes Ergebniss:

Länge des Drahts im Beginn des Versuchs	488,976 Mm.
Länge des Drahts, mit 867,15 Vol. Gas beladen	495,656 Mm.
Lineare Verlängerung	6,68 Mm.
Lineare Verlängerung auf 100	1,3663 Mm.

Kubische Ausdehnung auf 100	4,154 Mm.
Gewicht des Drahts	1,0667 Grm.
Volum des Drahts	0,08072 C.C.
Volum des verschluckten Wasserstoffgas .	75,2 C.C.
Gewicht des verschluckten Wasserstoffgas	0,00684 Grm.
Volum des Hydrogeniums	0,003601 C.C.

Spec. Gew. des Hydrogeniums = 1,898.

Versuch 3. Der hier zur Anwendung kommende neue Draht wurde vor der Beladung gut ausgeglüht. Als er 2 Stunden zur negativen Elektrode gedient hatte, hörte er auf sich zu verlängern.

Länge des Drahts im Beginn	556,185 Mm.
Länge des Drahts mit 888,303 Vol. Gas beladen	563,652 Mm.
Lineare Verlängerung	7,467 Mm.
Lineare Verlängerung auf 100	1,324 Mm.
Kubische Ausdehnung auf 100 . . .	4,025 Mm.
Gewicht des Drahts	1,1675 Grm.
Volum des Drahts	0,0949 C.C.
Volum des verschluckten Wasserstoffs .	84,3 C.C.
Gewicht des verschluckten Wasserstoffs	0,007553 Grm.
Volum des Hydrogeniums	0,00382 C.C.

Spec. Gew. des Hydrogeniums = 1,977.

Bei dieser Berechnung war die Annahme nöthig, dass die beiden Metalle sich weder zusammenziehen noch ausdehnen, sondern ihr ursprüngliches Volum bei der Verbindung beibehalten. Matthiessen hat gezeigt, dass dies die Metalle bei der Bildung von Legirungen in der Regel thun.

Im ersten oben beschriebenen Versuch hatte wahrscheinlich der Draht das Maximum seiner Absorption, 935,67 Vol., erreicht. Man kann auch Palladium mit geringeren Mengen Wasserstoff beladen, indem die Zeitdauer der Elektrolyse verkürzt wird (z. B. 329 Vol. in 20 Minuten), und dann die Gelegenheit zur Beobachtung benutzen, ob die Dichtigkeit des Hydrogeniums constant bleibt oder mit der Menge des in die Legirung eintretenden Wasserstoffs wechselt. Nachstehende Uebersicht giebt ein Bild davon, aus den obigen 3 Versuchen und mehreren andern entworfen.

Volum des verschluckten Wasserstoffs	Lineare Ausdehnung in Mm. von	auf	Dichtigkeit des Hydrogeniums
329	496,189	498,552	2,055
462	493,040	496,520	1,930
487	370,358	373,126	1,927
745	305,538	311,303	1,917
867	488,976	495,656	1,898
888	556,185	563,652	1,977
936	609,144	618,923	1,708

Fasst man blos den ersten und letzten Versuch dieser Tabelle ins Auge, so könnte es scheinen, als wüchse die Dichtigkeit des Hydrogeniums mit Maassgabe seiner abnehmenden Menge von 1,708 bis 2,055. Aber der letzte Versuch der Tabelle ist vielleicht exceptionell und alle übrigen sprechen für eine grosse Gleichmässigkeit. Schliesst man daher die letzte Zahl aus, so liefern die übrigen als Mittel für die Dichte des Hydrogeniums 1,951, also nahezu 2. Die Gleichmässigkeit spricht zu Gunsten der bei dieser Ermittlung der Dichtigkeit befolgten Methode.

Wird derselbe Draht wiederholt heladen und entladen, so setzt sich die merkwürdige Zusammenziehung wie es scheint ins Unbegrenzte fort. Folgenden Verlängerungen bei verschiedenen Beladungen entsprachen gegenüberstehende Verkürzungen nach Austreibung des Wasserstoffs:

	Verlängerung	Verkürzung
1. Versuch	9,77 Mm.	9,70 Mm.
2. „	5,765 „	6,20 „
3. „	2,36 „	3,14 „
4. „	3,482 „	4,95 „

Der ursprünglich 609,144 Mm. lange Palladiumdraht erlitt durch vier auf einander folgende Entladungen des Wasserstoffs aus ihm eine dauernde Verkürzung von 23,99 Mm., d. h. um 3,9 p.C. seiner ursprünglichen Länge. Die Verkürzungen übertreffen die vorhergehenden Verlängerungen in der Ladung namentlich dann, wenn die Ladung eine weniger beträchtliche war. Mit anderen Drähten erhielt man in Folge wiederholter Entladungen eine Verkürzung bis zu 15 p.C. der Länge. Das spec. Gew. des verkürzten Drahts war = 12,12, also hatte keine allgemeine Verdichtung des Metalls statt gefunden, sondern nur eine Längenverminderung.

In den obigen Versuchen war der Wasserstoff aus dem Palladium durch ein mässiges kaum zur Rothgluth kommendes Erhitzen in einem Glasrohr mit Hülfe der Sprengel'schen Pumpe ausgetrieben. Aber das Gas wurde auch auf andere Weise weggeschafft, nämlich indem man den beladenen Draht zur positiven Elektrode machte. In solchen Fällen bildete sich auf ihm eine dünne Schicht Palladiumoxydul, die aber der Oxydation des Wasserstoffs kein Hinderniss bereitet zu haben scheint. Der Draht mass vor der Ladung 443,25 Mm., beladen 449,90 Mm., entladen 437,31 Mm., also scheint die Verkürzung nicht an hohe Temperatur gebunden zu sein. Dieser Versuch bewies auch, dass eine starke Ladung Wasserstoff durch die Verwendung des Drahts zum positiven Pol vollständig (4 Stunden lang in diesem Fall) entfernt werden kann, denn der Draht gab beim Erhitzen in der Luftleere kein Wasserstoff mehr ab.

Jener besondere Draht, der wiederholt geladen war, wurde nun einmal einer höchsten Ladung unterworfen, um festzustellen, ob seine Verlängerung in Folge der vorhergehenden bedeutenden Verkürzung eine leichtere und grössere sein würde. Aber eine solch aussergewöhnliche Verlängerung konnte an dem mehr als einmal geladenen verkürzten Draht durchaus nicht beobachtet werden, vielmehr verlief die Ausdehnung nach dem gewöhnlichen Maassstabe des verschluckten Wasserstoffs und die schliessliche Dichtigkeit des Drahts war = 12,18.

Der durch Hitze verkürzte Draht ergab sich in anderer Weise verändert, was eine Molekularänderung anzuzeigen scheint. Wenn nämlich das Gas durch Hitze ausgetrieben ist, verliert das Metall allmählich viel von seinem Vermögen, Wasserstoff aufzunehmen. Der letzte Draht, welcher schon 6 Mal gebraucht war, verschluckte bei einer neuen zweistündigen Ladung nur 320 Vol. und bei einer Wiederholung 330,5 Vol. Gas; sein Absorptionsvermögen war also auf $^1/_3$ reducirt. Inzwischen scheint dasselbe wieder verbessert zu werden, wenn man den verkürzten Draht in einem Entladungsstrom zur vollen Rothgluth erhitzt. Er absorbirte darnach 425, bez. 422,5 Vol. Wasserstoff.

Der Draht bekommt der Länge nach Risse, wird faserig und nach wiederholtem Wasserstoffverlust bedeutend aufgelockert, namentlich wenn der Wasserstoff durch Elektrolyse in saurer Flüssigkeit weggeschafft wurde, in letzterem Fall löst sich auch einiges Metall in der Säure auf. Aber der Draht hat dann sein volles Absorptionsvermögen wieder erlangt und verschluckt nun bis zu 900 Vol. Gas.

Die Wirkung einfachen Ausglühens in einem Porcellanrohr bei voller Rothgluth ist auf die Länge des Drahts folgende: 556,075 Mm. wurden zu 555,875 Mm., also Verkürzung um 0,2 Mm. Ein zweiter Versuch mit neuem Draht ergab keine Längenveränderung. Man kann also die Verkürzung nach Austreibung des Wasserstoffs nicht füglich auf Rechnung der Hitze schreiben. Beim Ausglühen verliert der Draht an seinen physikalischen Eigenschaften kaum etwas, denn er behält viel von seiner ersten Härte und Elasticität bei.

2) *Tragkraft.* Ein neuer Draht, im Gewicht 0,1987 Grm., wurde in zwei Theile getheilt und jeder durch Belastung zerrissen, dies geschah mit Gewichten von 10 und resp. 10,17 Kilogrm. Zwei andere Theile desselben Drahts, mit Wasserstoff vollständig beladen, rissen durch Belastung mit 8,18 resp. 8,27 Kilogrm. Es ist also die Tragkraft des Palladiumdrahts = 100, die des mit Wasserstoff beladenen Drahts = 81,29; letztere also etwas verringert. Es fragt sich, ob das Maass der rückständigen Tragkraft mit einer anderen Ansicht verträglich sei, als der, dass das zweite Element (Hydrogenium) für sich selbst ein solches Maass von Tragfähigkeit besitzt, wie es nur in Metallen gefunden wird.

3) *Elektricitätsleitung.* Herr Becker, der mit der Prüfung von Drähten auf Elektricitätsleitungs-Vermögen vertraut ist, unterwarf einer solchen den beladenen und unbeladenen Palladium-Draht und verglich ihn mit Neusilberdraht von gleichem Durchmesser und gleicher Länge bei 10,5°. Auf reines Kupfer = 100 bezogen, war das Leitungsvermögen folgendes

Palladium	8,10
(80 Kupfer + 20 Nickel-) Legirung	6,63
Palladium + Wasserstoff . . .	5,99

Ein vermindertes Leitungsvermögen findet sich in der Regel bei Legirungen, das des beladenen Palladiums fällt um 25 p.C. Immerhin bleibt das Leitungsvermögen noch beträchtlich und zeugt für den metallischen Charakter des zweiten Drahtbestandtheils. Dr. Matthiessen bestätigt diese Ergebnisse.

4) *Magnetismus.* Faraday zog aus allen seinen Versuchen den Schluss, dass das Palladium schwach, aber unzweifelhaft magnetisch sei und stellte dies Metall an die Spitze der jetzt paramagnetisch genannten Metalle. Aber der schwache Magnetismus des Pallads erstreckt sich nicht auf seine Salze. Bei Wiederholung derartiger Versuche diente ein Hufeisenelektromagnet von weichem Eisen etwa 15 Cm. hoch, der mit 4 grossen Bunsen'schen Elementen erregt, 60 Kilogrm. trug, also ein mässig starker Magnet. Er stand mit den Polen senkrecht nach oben und jeder der Pole war mit einem kleinen quadratischen Stück weichen Eisens versehen, welches seitlich in einem Punkt endigte wie ein kleiner Amboss. Zwischen diesen Punkten wurde das zu prüfende Palladium in einer an drei Coconfäden von 3 Dm. Länge befestigten Papierhülse aufgehangen und das Ganze mit einer Glasglocke überdeckt. Am Papier war ein Glasfaden angebracht, welcher sich als Zeiger über einem an der Glasglocke angeklebten und in Grade getheilten Papierkreis bewegte. Das Metall war ein längliches, etwa 8 Mm. langes und 3 Mm. breites Stück elektrolytisch ausgeschiedenes Palladium und wurde zwischen den Polen in äquatorialer Stellung zur Ruhe gebracht. Sobald der Strom um das Hufeisen kreisen gelassen wurde, bewegte sich das Palladium um 10° aus der äquatorialen Stellung; wurde dasselbe Metall aber mit 604,6 Vol. Wasserstoff beladen, so wurde es durch den Elektromagnet um 48° gedreht und kam darnach von selbst wieder zur Ruhe. Nach Austreibung des Wasserstoffs wurde das äquatorial aufgehängte Palladium nicht im geringsten abgelenkt. Der Zutritt von Wasserstoff vermehrt also den von Haus aus geringen Magnetismus des Palladiums.

Vergleichs halber wurde dasselbe kleine Stück elektrolytisches Palladium in eine Nickellösung von 1,082 spec. Gew.,

die bekanntlich magnetisch ist, eingetaucht. Nun betrug die Ablenkung zwischen den Polen 35°, also weniger als mit Wasserstoff. — Hierauf gewaschen und mit Eisenvitriollösung von 1,048 spec. Gew. benetzt erfuhr das Palladiumstück eine Ablenkung von 50°, und mit einer stärkern Eisenvitriollösung von 1,17 spec. Gew. benetzt, trat axiale Stellung, also Ablenkung um 90°, ein.

Palladium als Draht oder Blech zeigte in demselben Apparat (von mässiger Empfindlichkeit) keine Ablenkung, aber wenn es mit Wasserstoff beladen wurde, eine solche von 20°. Abwaschung mit Salzsäure, um vermeintliche Eisenspuren zu entfernen, änderte nichts am Resultat. Mittelst Cyankalium oder unterphosphoriger Säure reducirtes Palladium, in kleinem Glasrohr aufgehangen, zeigte sich nicht merklich magnetisch, wohl aber deutlich, wenn es mit Wasserstoff beladen wurde.

Daraus scheint zu folgen, dass *Hydrogenium magnetisch* ist, also eine auf Metalle und deren Verbindungen beschränkte Eigenschaft besitzt. Im Wasserstoffgas ist der Magnetismus nicht bemerklich, daher setzen dieses Faraday und E. Berquerel ans Ende der Tabelle diamagnetischer Substanzen. Man kann es an die Grenze zwischen die paramagnetische und diamagnetische Gruppe setzen. Aber Magnetismus ist unter Einwirkung der Wärme so vergänglich, dass der eines Metalls möglicher Weise verschwinden kann, wenn es geschmolzen oder verdampft wird, und so scheint es mit dem Wasserstoff der Fall zu sein. Während Palladium hoch in der Reihe der paramagnetischen Metalle steht, muss das Hydrogenium aus dieser Classe heraus gehoben und zu der eigentlich magnetischen Gruppe neben Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom und Mangan gestellt werden.

5) *Palladium und Wasserstoff in hoher Temperatur.* Der leichte Durchgang des Wasserstoffs durch erhitztes Palladium lässt auf ein Zurückhalten des ersteren Elements durch das selbst hellrothglühende Metall schliessen. In der That muss das Hydrogenium durch das Palladium vermittelst Cämentation hindurch und dieser Molekularprocess kostet Zeit. Die

ersten Versuche, das durch das rothglühende Metall gehende Wasserstoff auf seinem Durchgang aufzuhalten, wurden mit einem Palladiumrohr gemacht, auf dessen Aussenseite sich ein Vacuum befand; auf den Wasserstoffstrom folgte schleunigst ein Kohlensäurestrom, in dem das Rohr erkalten musste. So behandelt konnte auf gewöhnliche Art im Metall kein Wasserstoff entdeckt werden und der kurze Kohlensäurestrom scheint zu seiner Verjagung genügend gewesen. Aber in einer Wasserstoffflamme roth glühend gemachtes und schnell in Wasser abgekühltes Palladiumblech nahm etwas Wasserstoff auf, nämlich 0,062 C.C. Metall gaben 0,08 C.C. Gas oder kalt gemessen das 1,306fache Volum von dem des Metalls. Dies beträgt das 3—4fache des Volums vom Metall in Rothgluth. Platin schien bei gleicher Behandlung ebenfalls Wasserstoff zu binden, aber äusserst wenig (0,06 vom Metallvolum). Die Durchdringbarkeit dieser Metalle von Wasserstoff scheint demnach von ihrer Absorption abzuhängen und nicht von Porosität in ihrem Gefüge.

Die grösste Geschwindigkeit, die beobachtet wurde, war die, dass 3992 C.C. Wasserstoff pro Minute und Quadratmeter durch eine nahe bis zum Schmelzpunkte des Goldes erhitzte 1 Mm. dicke Palladiumplatte passirten, das ist eine Geschwindigkeit von 4 Mm. pro Minute für die Bewegung des Wasserstoffs durch die Substanz des Metalls.

6) *Chemische Eigenschaften des Hydrogeniums.* Auch diese sind abweichend von denen des Wasserstoffgases. Die Palladiumlegirung fällt Quecksilber und Calomel aus einer Lösung von Sublimat ohne Entwickelung von Wasserstoff, d. h. Hydrogenium zersetzt Sublimat, Wasserstoff nicht. Daher entging Herrn Stanisl. Mennier die Entdeckung des verschluckten Wasserstoffs im Meteoreisen, als er letzteres in Quecksilberchlorid löste; denn der Wasserstoff wurde wie das Eisen selbst zur Fällung von Quecksilber verbraucht. Der mit Palladium verknüpfte Wasserstoff verbindet sich im Finstern mit Chlor und Jod, er reducirt Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen, verwandelt Kaliumeisencyanid in gelbes Blutlaugensalz, hat überhaupt stark desoxydirende Wirkung. Er erscheint als activer Wasserstoff, wie Ozon activer Sauerstoff ist.

Die allgemeinen Schlüsse aus dieser Untersuchung sind diese:

1) Das völlig mit Wasserstoff beladene Palladium stellt eine Verbindung von nahezu gleichen Aequivalenten beider dar. In ihr sind 20 Vol. Palladium mit 1 Vol. Hydrogenium vereinigt.

2) Beide Substanzen sind fest, metallisch und von weissem Ansehen.

3) Das spec. Gew. des Hydrogeniums ist ungefähr = 2, etwas höher als das des Magnesiums, mit welchem Hydrogenium einige Aehnlichkeit hat.

4) Hydrogenium hat eine gewisse Tragkraft und das elektrische Leitungsvermögen eines Metalls.

5) Hydrogenium gehört zu den magnetischen Metallen. Dies findet seine Stütze in dem Auftreten des Hydrogeniums im Meteoreisen gleichzeitig mit gewissen anderen magnetischen Metallen.

LIX.

Ueber den Fluorwasserstoff.

G. Gore theilt über seine Versuche mit wasserfreier und wasserhaltiger Flusssäure folgende Ergebnisse mit (Proceed. Roy. Soc. 17, No. 108, p. 256).

1) *Wasserfreie Flusssäure* erhielt der Vf. beim Erhitzen des sauren Fluorkaliums in einem besonders construirten Platinapparat. Um der Reinheit derselben sicher zu sein, wurde sowohl das Salz, welches zu ihrer Bereitung diente, wie auch die gewonnene Säure nach verschiedenen Methoden sorgfältig untersucht. Fast alle Operationen bei der Darstellung und Analyse wurden in Platingeräthen ausgeführt, als Verkittungsmittel dienten Paraffin, Schwefel und Lampenruss. Die meisten Handthierungen mit der Säure nahm man vor, während sie in einer Frostmischung von Eis und Chlorcalcium stand.

Der reine wasserfreie Fluorwasserstoff ist eine sehr gefährliche Substanz und erheischt Vorsicht bei der Behandlung.

Er ist bei 15,5° C. eine farblose, durchsichtige, sehr dünne und bewegliche Flüssigkeit von grosser Flüchtigkeit, die an der Luft stark raucht und sehr begierig Wasser absorbirt.

Um das Molekularvolum zu ermitteln, wurde reines wasserleeres Fluorsilber durch Wasserstoff zerlegt. Es zeigte sich, dass 1 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Fluorwasserstoff gab, also ebenso wie bei den anderen Halogenen. Das wasserfreie Gas wurde in Glasröhren über Quecksilber aufgefangen und übte in mehreren Wochen nicht die geringste Wirkung auf das Glas aus. Nur muss jegliche Spur von Feuchtigkeit fern bleiben.

Für die Annahme, dass die Säure ganz frei von Sauerstoff sei, führt der Vf. — abgerechnet die Resultate verschiedener Analysen — noch Folgendes an: 1) das saure Fluorkalium, geschmolzen und vermittelst Platinelektroden elektrolysirt, entwickelte entzündliches Gas an der Kathode, aber kein Gas an der Anode, Oxyde aber werden bei der Elektrolyse vor den Fluorüren zersetzt; 2) die Elektrolyse der wasserfreien Säure lieferte keinen Ozongeruch, was die wässerige thut; 3) die Eigenschaften der aus dem Fluorsilber und der aus dem sauren Fluorkalium dargestellten Säure waren völlig übereinstimmend.

Das spec. Gew. der wasserfreien flüssigen Säure sowohl im Platinpyknometer als auch durch einen Platinschwimmer bestimmt, ergab sich zu 0,9879 bei + 12,78° C., Wasser von derselben Temperatur = 1.

Der Siedepunkt der Säure liegt (unter gewöhnlichem Luftdruck?) bei + 19,44° C., bei — 34,5° C. wird sie nicht fest. Die Tension ihres Dampfs beträgt bei 15,5° C. ungefähr 7,58 Pfund (englisch) auf den Quadratzoll. Lüftet man den Schraubenverschluss der Flasche, in welcher Säure bei 15,5° C. aufbewahrt wird, so wird ein Dampfstrahl ausgetrieben. Diese grosse Flüchtigkeit macht das Handthieren mit der Säure so gefährlich. Nichtsdestoweniger lässt sie sich in eigens mit Schraubenverschluss und Paraffinscheiben versehenen Platingefässen ohne Verlust ganze Sommer lang aufbewahren, wenn die Temperatur des Raums nicht über 15° C. steigt.

Das Verhalten verschiedener Substanzen gegen die wasserfreie Säure war folgendes, wenn sie (durchschnittlich wasserleer) in die Säure von — 17,8° bis — 28,9° C. eingetaucht wurden:

Metalloide, edle Metalle und selbst *(base)* Metalle in fein gepulvertem Zustande wurden kaum angegriffen; Natrium und Kalium verhielten sich wie gegen Wasser. Dagegen erfuhren fast alle Salze der Alkalien und alkalischen Erden starke Einwirkung. Einige Anhydride lösten sich leicht. Die Alkalien und alkalischen Erden vereinigten sich heftig, Superoxyde waren ohne Wirkung. Einige Nitrate wurden nicht verändert, andere (wie die des Pb, Ba und K) zersetzt. Die Fluoride des Ammons, Rubidiums und Kaliums verbanden sich mit der Säure unter starker Einwirkung. Viele Chloride blieben unangegriffen, während PCl_5, $SbCl_5$, $TiCl_4$ und die Chloride der Alkalien und alkalischen Erden unter Aufbrausen zerlegt wurden. Ebenso erging es den entsprechenden Bromiden und Jodiden, so wie allen Carbonaten. Chlorsaures Kali nnd Natron entwickelten Chlorsäure, bromsaures Kali Brom. Auch die borsauren Alkalien wurden heftig angegriffen und die Kieselfluoralkalien lösten sich unter Aufbrausen. Von den Schwefelverbindungen wurden nur die der Alkalien und alkalischen Erden unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. Die sauren Alkali-Chromate wurden energisch zu blutrothen Flüssigkeiten gelöst und entwickelten Dämpfe von Chromfluorid (CrF_3?). Cyankalium gab unter heftiger Einwirkung Blausäure ab.

Von den organischen festen Körpern zerfielen die meisten sogleich. Holzgeist, Aether, Alkohol mischten sich mit der Säure, Benzol nicht, Terpentinöl explodirte und gab eine blutrothe Lösung. Gutta-Percha, Kautschuck und fast alle Gummis und Harze lösten sich zu rothen Flüssigkeiten. Walrath, Stearinsäure und Myrika-Wachs (myrtle-wax) wurden sehr wenig, Paraffin gar nicht angegriffen. Schiessbaumwolle löste sich und schied sich beim Verdunsten als entzündliches Häutchen wieder aus. Seide, Papier, Baumwolle, Leim und Pergament verwandelten sich sofort in klebrige Massen,

die sich meistens lösten. Fichtenholz wurde augenblicklich schwarz.

Die *wässerige Flusssäure* des Handels reinigte der Vf. so: zuerst wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, dann die anwesende Schwefelsäure und Kieselflusssäure mit kohlensaurem Kali gesättigt, von dem entstandenen Niederschlag decantirt, der Schwefelwasserstoff durch kohlensaures Silber weggenommen und schliesslich die filtrirte Säure aus Bleiretorte mit Platinrohr destillirt und rectificirt. Eine geringe Menge Flusssäure erniedrigt den Gefrierpunkt des Wassers ganz erheblich.

Wird die wässerige Säure mit Platinelektroden elektrolysirt, so entwickelt sich Ozon und nur wenn sie concentrirt ist, wird die Anode corrodirt.

LX.

Ueber den Phosphorgehalt des Schmiedeeisens und Stahls.

Die bis jetzt herrschende Ansicht, dass ein Betrag über 0,1 p.C. Phosphorgehalt im Schmiedeeisen und Stahl die Festigkeit der letzteren höchlichst beeinträchtige, scheint — so allgemein hingestellt — nicht stichhaltig zu sein. Schon Miller fand in einem sehr dehnbaren und tragfähigen Stahleisen einen Phosphorgehalt von 0,292 p.C. und es muss daher entweder von der Art der Phosphorverbindung oder von der gleichzeitigen Anwesenheit anderer Bestandtheile jener schädliche Einfluss abhängen.

Zunächst hat B. H. Paul (Journ. Chem. Soc. [2] 7, 81) sich bemüht, die Thatsache festzustellen, dass ein grösserer Phosphorgehalt öfters angetroffen werden könne ohne die guten Eigenschaften des Stahls und Schmiedeeisens wesentlich zu schädigen. Zu diesem Zweck analysirte er 7 Proben verschiedener Stahleisensorten, die aus verschiedenem Roheisen dargestellt waren, und 2 Proben Gussstahl. Alle waren durch Umwandlung aus Roheisen mittelst des Heaton-Pro-

cesses (durch salpetersaures Alkali) gewonnen und auf ihre Dehnbarkeit und Festigkeit geprüft.

		Festigkeit in Pfunden auf den Quadratzoll Querschnitt	Bleibende Dehnung des Stabs in p.C.	Phosphorgehalt in p.C.
Schmiedeeisen	I	51671	25,5	0,206
"	II	51181	24,5	0,271
"	III	52014	26,6	0,311
"	IV	51593	28,6	0,203
"	V	51597	23,7	0,170
"	VI	46547	21,0	0,144
"	VII	52842	26,6	0,286
Gussstahl	I	80916	3,3	0,240
"	II	106602	13,7 (?)	0,241

Das analytische Verfahren zur Bestimmung des Phosphors war folgendes: es wurde die saure Lösung mit molybdänsaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, welches 1 p.C. Salpetersäure und eine Spur molybdänsaures Ammoniak enthielt, und nach Auflösung in Ammoniak durch Magnesiasalz gefällt. „Der hierbei entstandene Niederschlag kann bei 100° C. getrocknet und auf Kieselsäure und Arsensäure geprüft oder geglüht und gewogen werden.“ (Wie es der Vf. gemacht habe, ist daraus nicht zu ersehen. D. Red.)

Bei diesem Verfahren, welches der Vf. für derartige Fälle als bestes empfiehlt, sind gewisse Vorsichtsmaassregeln zu beobachten:

1) Es muss ein grosser Säureüberschuss in der zu fällenden Flüssigkeit vermieden werden,

2) sie muss vor dem Zusatz des molybdänsauren Ammoniaks so concentrirt als möglich sein,

3) man muss dem gelben Niederschlag mindestens 24 Stunden Zeit zum Absetzen lassen und seine Bildung durch Erwärmen, nicht über 40° C., unterstützen.

LXI.

Einige stickstoffhaltige Phosphorverbindungen.

Gladstone theilt darüber Folgendes mit (Journ. Chem. Soc. [2] 7, 15):

Das mit Ammoniakgas mehr oder weniger gesättigte Phosphoroxychlorid besteht aus 2 Amiden, von denen aber der beigemischte Salmiak auf keine Weise getrennt werden kann. Die Entstehung derselben veranschaulicht sich einfach durch die Gleichungen:

$$POCl_3 + 2NH_3 = PCl_2(NH_2)O + NH_4Cl$$
$$POCl_3 + 4NH_3 = PCl(NH_2)_2O + 2NH_4Cl.$$

Das letzte Atom Chlor ist durch weitere Einwirkung des Ammoniaks nicht wegzuschaffen, denn bei 300° zerfällt das Ganze. Schiff's Phosphotriamid war der Vf. nicht im Stande darzustellen.

Phosphonitryl. Wird das vorerwähnte Gemenge der Amide mit Salmiak stark erhitzt, so verliert es alles Chlor, allen Wasserstoff und einen Theil Stickstoff und es hinterbleibt, wie bekannt, die Verbindung PNO, welche von Gerhardt unpassend Biphosphamid genannt wurde. Der Vf. schlägt dafür den Namen Phosphonitryl vor. Er hat sie noch einmal analysirt und darin 50,73 p.C. P gefunden, die Rechnung verlangt 50,82 p C.

Diese Verbindung leitet sich theoretisch von den Ammonsalzen der verschiedenen Arten Phosphorsäure ab, indem man allen Wasserstoff in Gestalt von Wasser abzieht:

$$P(NH_4)H_2O_4 - 3H_2O = PNO$$
$$P(NH_4)O_3 - 2H_2O = PNO$$
$$P_2(NH_4)_2H_2O_7 - 5H_2O = 2PNO.$$

Pyrophosphonitrylsäure. Verbindungen dieser, wie es scheint nicht isolirbaren Säure hat J. D. Holmes einige dargestellt, und aus seinen Papieren ergeben sich nachstehende Resultate, die jedoch der Vf. nie in gleicher Weise zu bestätigen vermochte.

Wenn pyrophosphotriamidsaures Kali (dies. Journ. 97, 366) geglüht wird, entlässt es 2 Aeq. Ammoniak und der Rückstand besteht aus dem Kalisalz einer neuen Säure, oder

Pyrophosphonitrylsäure: $P_2N_3H_6KO_4 - 2NH_3 = P_2NKO_4$. Dies ist ein geschmolzenes durchsichtiges Glas, ganz unlöslich in Wasser, welches, fein zerrieben und mit Wasser diffundirt, eine durch Silbernitratlösung fällbare Lösung liefert. Das schwere krystallinisch werdende Silbersalz hat nahezu die Zusammensetzung P_2NAgO_4. Ebenso ein entsprechendes Kupfersalz. — Der Vf. bemerkt, dass dazu der Glühverlust von 10,8 p.C. nicht stimme, die Rechnung verlangt 15,9 p.C.

Wenn Pyrophosphotriamidsäure zu schwacher Rothgluth erhitzt wird, verliert sie blos Ammoniak und zwar 9,87 p.C. (der Vf. erhielt 9,3 p.C.); die Gleichung $P_2N_3H_7O_4 - NH_3$ verlangt 9,71 p.C. Die Analyse des Rückstandes führte entsprechend zu der Formel $P_2N_2H_4O_4$. Dieser stellte eine halbgeschmolzene graue Masse dar, unlöslich in Wasser, aber durch dasselbe zersetzbar in saure Amide und Ammoniumsalze, unter denen Pyrophosphaminsäure vorwaltete, aber auch Tetraphosphaminsäure nachweisbar war.

Die Formel $P_2N_2H_4O_4$ kann als das Ammoniumsalz der Pyrophosphonitrylsäure ausgelegt werden $P_2N(NH_4)O_4$. Ihre Umwandlung in Pyrophosphaminsäure ist ganz in der Regel nach der Gleichung $P_2N(NH_4)O_4 + 2H_2O = P_2NH_5O_6 + NH_3$.

Tetraphosphotetrimidsäure hatte der Vf. aus der Tetraphosphopentazotsäure (dies. Journ. **105**, 291) in der Gestalt des Silbersalzes, $P_4N_4H_4Ag_2O_7$, erhalten. Die Frage, ob diese Säure, $P(NH)_4H_2O_7$, schon präexistirt in der Verbindung mit $P_4N_6H_{12}O_7$, so dass daraus 2 At. Tetraphosphopentazotsäure, $2P_4N_5H_9O_7$, ausgemacht wären, oder ob das Silbersalz einfach durch Abspaltung von NH_3 aus 1 At. Tetraphosphopentazotsäure entstanden, liess sich durch die Menge desselben entscheiden. Denn wenn letzteres der Fall war, mussten 100 Th. der Pentazotsäure 61,5 Th. Silbersalz liefern, im ersteren Fall nur halb so viel. Der Versuch lieferte eine Zahl, die sich 61,5 näherte.

Das Filtrat gab nach Entfernung des überflüssigen Silbers die gewöhnlichen Reactionen auf Tetraphosphotetramidsäure und Pyrophosphodiamidsäure, ebenso auf Ammoniak, alles wohl Zersetzungsproducte, die auf Rechnung der anwesenden Salpetersäure kommen.

LXII.

Methode der Schwefelbestimmung.

Bei der Schwefelbestimmung kohlenstoff- und gleichzeitig schwefelhaltiger Verbindungen ist man gewohnt, den Schwefel anfänglich in Schwefelsäure umzusetzen und als schwefelsauren Baryt zu wägen. Nach der Oxydation hat man dann mit BaCl zu fällen, den schwefelsauren Baryt abzufiltriren, die Fällung auszuwaschen, danach mit dem Filter zu trocknen und dann zu glühen.

Die Schwefelbestimmung in derartigen Substanzen muss nothwendig einfacher (?) werden, wenn z. B. (?) der Körper in einem Gefäss (Schälchen?) abgewogen, und der Schwefelgehalt dieses Körpers in demselben Gefäss, durch Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure, binden der letzteren an eine feuerbeständige Basis, eindampfen, glühen und wägen, bestimmt werden kann.

Ich setze voraus, dass man mit einer Schwefelbestimmung flüssiger oder fester, nicht sehr flüchtiger Kohlenstoffverbindungen zu thun hat, frei von unverbrennlichen Bestandtheilen.

Hiervon wird dann etwas in einem Porcellanschälchen abgewogen, dazu eine bekannte Menge salpetersauren oder essigsauren Bleioxyds in fein vertheiltem Zustand, darauf Salpetersäure (deren Stärke von der Art der Substanz abhängig ist) und dann einige Krystalle von salpetersaurem Ammoniak hinzugethan, eingedampft, geglüht und gewogen. Anfangs wirkt die Salpetersäure als Oxydationsmittel, dann das salpetersaure Ammoniak und endlich das salpetersaure Blei. Bekannt ist die Menge Bleioxyd, welche von dem salpetersauren oder essigsauren Bleioxyd herstammt, sodass man aus der Gewichtszunahme des Gefässes die Quantität Schwefelsäure (als schwefelsaures Bleioxyd, vermengt mit Bleioxyd zurückgeblieben) und daraus die Quantität Schwefel kennen lernen kann.

Diese Methode giebt sehr genaue Resultate, auch bei Verbindungen, die ausser Schwefel Jod oder Brom enthalten.

Sie ist auch anwendbar auf Verbindungen, die ausser Schwefel zugleich Blei enthalten und in vielen anderen Fällen. Sie muss auch anwendbar sein zur Bestimmung des Phosphors in phosphorhaltigen Kohlenstoffverbindungen, im Allgemeinen zur Bestimmung aller Grundstoffe, welche von Salpetersäure zu Producten oxydirt werden, welche mit Bleioxyd feuerbeständige Verbindungen geben.

(Mulder scheik. Anteekn. **1**, 3, p. 136.)

LXIII.

Notizen.

1) Asparaginsäure und Glutaminsäure, Zersetzungsproducte des Legumins beim Kochen mit Schwefelsäure.

Von

H. Ritthausen.

(Vorläufige Mittheilung.)

Bei Mittheilung von Untersuchungen über das Legumin und Conglutin (dies. Journ. **103**, 65—85, 193—216, 273—277) erwähnte ich auch eines Zersetzungsproducts derselben (**103**, 233—238), einer Nhaltigen Säure von der Zusammensetzung:

C	39,46
H	6,14
N	12,04
O	42,36

welche ich, vorbehaltlich weiterer Untersuchung, Legaminsäure nannte.

Nachdem ich nun diese Untersuchung, welche zur Zeit der Publication der bis dahin gewonnenen Resultate für einige Zeit unterbrochen wurde, vor einiger Zeit wieder aufgenommen habe, erkannte ich, dass die Legaminsäure ein Gemisch von 2 Aminsäuren sei, die von einander zu trennen, allmählich gelang.

Die *eine* dieser Säuren, welche in *schönen, stark glänzenden rhombischen Prismen*, oder auch in *Blättern* krystallisirt, ist nach zahlreichen Analysen der freien Säure, des sehr charakteristischen, schwerlöslichen Cu-salzes, ferner des Ba- und

Ag-salzes nichts anderes als *Asparaginsäure*, $C_4H_7NO_4$. Durch Zersetzung derselben mit salpetriger Säure wurde eine Säure gewonnen, die in *ihren Reactionen mit der Aepfelsäure übereinstimmt.*

Eine in Zusammensetzung und Eigenschaften mit der aus Legumin erhaltenen Säure übereinstimmende Substanz gewann Herr Dr. Kreusler, welcher auf meine Veranlassung hierauf bezügliche Untersuchungen anstellte, aus Eiereiweiss, Milch-Caseïn und einer Abkochung von Hornspänen mit Schwefelsäure, wonach es wenig zweifelhaft ist, dass auch aus *thierischen Proteïnstoffen* Asparaginsäure entsteht.

Die *zweite Säure* krystallisirt constant in *sehr schönen, stark glänzenden rhombischen Tetraëdern*, erwies sich aber schliesslich als *Glutaminsäure*, $C_5H_9NO_4$, welche ich aus den Proteïnkörpern des Weizenklebers und dem Conglutin der Lupinen, stets in *rhombischen Oktaëdern* krystallisirt erhalten habe.

Asparginsäure und Glutaminsäure sind homolog, ebenso die Aepfelsäure und Glutansäure, den Zersetzungsproducten der ersteren bei Einwirkung salpetriger Säure.

Da die ausführlichen Mittheilungen hierüber, ebenso die des Herrn Dr. Kreusler bald folgen werden, will ich nur noch bemerken, dass Herr Prof. G. vom Rath die Güte gehabt hat, die nothwendigen krystallographischen Bestimmungen auszuführen, deren Mittheilung gleichzeitig erfolgen wird.

Neben diesen beiden genannten Säuren scheint noch eine dritte vorhanden zu sein, mit deren Isolirung und Ermittlung ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften ich noch beschäftigt bin.

Bonn, den 20. April 1869.

---

2) Ueber eine neue mit dem Toluidin isomere Base.

Rosenstiehl beschreibt (Compt. rend. t. 67, p. 45) eine neue, in einem von Coupier in den Handel gebrachten Toluidin, aufgefundene Base, zu deren Darstellung man folgendermassen verfährt.

Setzt man zu dem unter 0° C. abgekühlten Handelspro-

duct ein wenig Wasser, so erstarrt ein Theil der Masse, während ein anderer flüssig bleibt. Diese Flüssigkeit, welche zur Darstellung der neuen Base dient, wird in die Oxalsäureverbindung umgewandelt, welche man mit alkoholfreiem Aether behandelt. Ein Theil löst sich nicht und stellt reines oxalsaures Toluidin dar, der andere lösliche Theil ist eine in Aether, Alkohol und Wasser lösliche Oxalsäureverbindung, welche mit Natronlauge zersetzt eine flüssige Base liefert. Die Reinheit dieser Base wurde dadurch constatirt, dass dieselbe in die Chlorverbindung umgewandelt, diese durch fractionirte Krystallisation in 4 Portionen getrennt, und dann die Löslichkeit dieser Portionen in Wasser bestimmt wurde. Da diese für alle gleich war, so wurde das als ein Beweis für die Reinheit der Base angesehen.

Die neue Base über geschmolzener Pottasche rectificirt ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich an der Luft nach und nach färbt. Sie riecht wie Toluidin. Spec. Gew. 1,0002, sie siedet bei 198° C. unter 744 Mm. Druck.

Die Formel derselben ist nach der Analyse, welche noch durch die des Oxamids controlirt wurde, C_7H_9N, also isomer mit dem Toluidin, und schlägt Vf. für die neue Base den Namen *Pseudotoluidin* vor. Dieselbe ist weder identisch mit dem Methylamin, welches bei 192° C., noch mit dem Benzylamin, welches bei 183° C. siedet.

Die Form und die Löslichkeit ihrer chlor- und oxalsauren Verbindung unterscheidet sie bedeutend von den entsprechenden Verbindungen des Toluidins; ebensowenig stimmen die Farbenreactionen der Lösungen dieser Salze mit denen des Toluidins überein.

Mit Arsensäure erhitzt giebt das Pseudotoluidin kein Roth; mischt man es jedoch mit krystallisirtem Toluidin, so entsteht eine rothe Farbe.

Mit Anilin gemischt giebt es mit Arsensäure eine dem Fuchsin ähnliche rothe Farbe, welche sich jedoch von den Salzen des Rosanilins durch die Löslichkeit ihrer Base in Aether, und durch grössere Löslichkeit der Salze in Wasser unterscheidet.

Da das Anilin des Handels weniger Anilin als früher,

aber mehr Pseudotoluidin enthält, so schliesst der Vf., dass auch die rothen Farbstoffe nicht mehr aus reinen Rosanilinsalzen bestehen, sondern ein Gemenge dieser, mit den aus Pseudotoluidin entstehenden Farbstoffen sind.

Werden die Salze des Pseudotoluidins mit Chlorkupfer gemischt auf Baumwolle gebracht, so geben sie ein violettes Schwarz, während die Salze des Anilins die Zeuge blauschwarz färben.

---

3) Verhalten des Zinkäthyls gegen Sauerstoff.

Wenn nach Frankland und Duppa (Journ. Chem. Soc. [2] 7, 33) Zinkäthyl in Aether gelöst mit trocknem Sauerstoff behandelt wird, so bilden sich dicke weisse Nebel, so lange erst die Hälfte des zur völligen Oxydation erforderlichen Gases absorbirt ist. Die Flüssigkeit beginnt dann trübe zu werden und setzt ein weisses Pulver ab, indem die andere Hälfte des Sauerstoffs verschluckt wird.

Setzt man im ersten Stadium vor vollendeter Oxydation Wasser hinzu, so entweicht Aethylhydrür, im zweiten Stadium hat Wasser gar keine Wirkung.

Das Product der ersten Einwirkung besteht in dem Zinkäthyläthylat, $Zn(C_2H_5)_2 + O = ZnC_2H_5(C_2H_5O)$, welches völlig in Aether löslich ist und durch Wasser in Zinkoxydhydrat, Alkohol und Aethylhydrür zerfällt.

Das Endproduct besteht in Zinkäthylat, $Zn(C_2H_5O)_2$, welches aus ersterem durch Absorption von noch O entsteht.

Wanklyn hat durch sein Zinkmethyljodid zuerst auf derartige Verbindungen aufmerksam gemacht und Buttlerow stellte das Zinkmethylomethylat ($ZnCH_3(CH_3O)$) in fast reinem Zustand dar. Dass er das Zinkmethylat (das Endproduct) nicht gewinnen konnte, beruht wahrscheinlich darin, dass das in seinen Versuchen angewandte Jodmethyl kein Lösungsmittel für das im ersten Stadium sich bildende Zinkmethylomethylat war.

LXIV.

Ueber Isomerien bei den Naphtalinabkömmlingen.

Von

Louis Schaeffer.

Unter den theoretischen Speculationen, welche zum Zwecke haben, die Constitution der chemischen Verbindungen aufzuklären, haben sich diejenigen wohl am fruchtbarsten erwiesen, welche von dem Studium der Isomerien ausgehen.

Die Existenz isomerer Verbindungen ist es zunächst, welche uns nöthigt, Verschiedenheiten in der Gruppirung der Atome gleichzusammengesetzter Körper anzunehmen. Die Zahl, die Entstehungsweise und die Umwandlungen isomerer Verbindungen gaben sodann die Anhaltspunkte, auf welche wir unsere Vorstellung über die Constitution der Körper stützen.

So scheint sich aus den Isomerien, welche bei den Abkömmlingen des Benzols vorkommen, der symmetrische Bau dieses eigenthümlichen Kohlenwasserstoffs ableiten zu lassen.

Da nämlich durch Ersetzung nur eines Wasserstoffatoms im Benzol bisher niemals isomere Verbindungen erhalten worden sind, dagegen zahlreiche Isomerien unter den durch Ersetzung mehrerer Wasserstoffatome entstandenen Körpern vorliegen, so kann angenommen werden, dass sämmtliche Wasserstoffatome des Benzols in gleicher Lagerung sich befinden, also keine absolute Verschiedenheit der von anderen Atomen oder Gruppen einzunehmenden Plätze vorliegt, während dagegen durch die relativ verschiedene Stellung mehrerer in das Benzol eingetretener Elemente Isomerie entsteht.

Sollte es nun aber gelingen z. B. isomere Toluole darzustellen, wie Herr Prof. Kolbe*) in seiner neuesten Schrift über die Kohlenwasserstoffe voraussieht, so würde dadurch die Symmetrie des Benzols aufs Bestimmteste widerlegt werden.

In dem Studium der Isomerien liegt also auch hier die Entscheidung der Frage nach der Constitution.

---

*) Ueber die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe p. 17.

Das Naphtalin ist ein Kohlenwasserstoff, der sich in seinem chemischen Verhalten aufs Engste dem Benzol anschliesst. Bei seinen Abkömmlingen sind schon vor langer Zeit Isomerien der oben näher bezeichneten einfachsten Art beobachtet worden. Die Naphtalinsulfosäuren sind es gewesen, an denen schon der Entdecker derselben, der berühmte Faraday*), Verschiedenheiten beobachtet hat, obwohl beide gleichzeitig durch denselben Process, durch directe Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphtalin, entstehen.

Später stellte Berzelius**) die Säuren dar und hob besonders als Unterschiede die abweichende Löslichkeit einer Reihe von Salzen hervor.

In neuester Zeit hat Merz***) diese Versuche wieder aufgenommen und ist es diesem gelungen eine Methode aufzufinden, nach welcher bei jeder Operation α- und β-Naphtalinmonosulfosäuren neben einander entstehen.

Da nun bis jetzt weder isomere Chlor-, Brom- noch Nitrosubstitutionsproducte des Naphtalins bekannt geworden sind, so ist es auffallend, dass gerade die Schwefelsäure isomere Derivate bildet. Namentlich da die Isomerie nur in den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen der Salze hervortritt, liegt die Vermuthung nahe, dass vielleicht der Krystallwassergehalt oder irgend ein anderer unbedeutender Umstand die Veranlassung zu der Verschiedenheit des Verhaltens sein könne.

Findet in Wirklichkeit eine Isomerie der Sulfosäuren statt, so muss diese auch in anderen einfachen Derivaten, so vorzüglich in den einfachen Hydroxylderivaten, den Naphtalinalkoholen, die aus den erwähnten Säuren entstehen, vorhanden sein.

Nun hat sich aber schon Eller†) mit dieser Frage beschäftigt und gefunden, dass aus den beiden naphtalinmonosulfosauren Bleisalzen *gleiche* Naphtole erhalten werden.

Es schien mir diese Frage zu wichtig, um auf dieses eine

*) Philosophic. Transact. 2, 140.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 28, 9.

***) Zeitschr. f. Chem. N. F. 4, 393.

†) Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. Jahrg. 1, p. 165.

Resultat hin sie als entschieden zu betrachten. Denn ist ein Mal eine Isomerie in den Sulfosäuren vorhanden, so ist nicht einzusehen, wie dieselbe in den aus diesen Säuren entstehenden Naphtolen verschwunden sein sollte.

Die zur endlichen Entscheidung angestellten Untersuchungen haben in der That die Existenz zweier isomerer Naphtole unzweifelhaft festgestellt.

Die nach der Methode von Merz dargestellten Sulfosäuren wurden in Wasser eingetragen, mit reinem kohlensauren Blei, welches ich mir zu diesem Zwecke besonders sorgfältig dargestellt hatte, neutralisirt und zum Sieden erhitzt. Die heisse Flüssigkeit setzt, wie Merz angiebt, sehr schnell das schwefelsaure Blei ab, sie ward davon abfiltrirt und der Krystallisation überlassen. Nach 24 Stunden hatte sich eine dicke Kruste warzenförmig zusammengehäufter Krystallblättchen abgeschieden, die das Merz'sche β-naphtalinsulfosaure Blei darstellen. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, abgepresst, mit Alkohol behandelt, um etwa vorhandenes α-naphtalinsulfosaures Blei zu entfernen, und dann durch wiederholtes Umkrystallisiren, zuletzt aus Alkohol, gereinigt.

Die vom β-naphtalinsulfosauren Blei abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten schied sich eine dicke Kruste ab, die aus einer dichten Masse weicher Krystalle bestand. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, abgepresst und mit der zehn- bis zwölffachen Menge Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung wurde von der kleinen Menge ungelöst gebliebenem β-naphtalinsulfosauren Blei abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand krystallisiren gelassen.

Nach dem Erkalten war die ganze Masse zu einer aus kleinen Krystallblättchen bestehenden Masse erstarrt, die nur noch wenig Mutterlauge einschloss. Nachdem die Krystalle von der Mutterlauge getrennt waren, wurden sie durch öfteres Umkrystallisiren, zuletzt aus Alkohol, rein erhalten.

Im reinen Zustande zeigten beide Salze die von Merz angegebenen Eigenschaften und Zusammensetzung.

Die Bleisalze wurden zur Darstellung der freien Säuren in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom abgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirt und auf dem Wasserbade, zuletzt im Recipienten der Luftpumpe, zur Krystallisation gebracht.

Die freien Säuren sind einander sehr ähnlich, sie bilden weisse, blättrige, krystallinische Massen, die sich fettig anfühlen. Ein Zerfliessen an der Luft, wie es Faraday angiebt, wurde bei keiner beobachtet. Auch Berzelius hat diese Eigenschaft bestritten. Die α-Säure schmilzt bei 90 bis 92°, die β-Säure hingegen erst bei 110—112°.

Ausser dem Bleisalze habe ich noch die Silbersalze dargestellt. Das α-naphtalinsulfosaure Silber krystallisirt in kleinen weissen zu Warzen vereinigten Blättern. In Wasser ist es leicht löslich. Das β-naphtalinsulfosaure Silber krystallisirt in kleinen nicht zu Warzen vereinigten Blättern. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich. Beide Salze sind wasserfrei.

Da ich durch meine Untersuchungen die Angaben von Merz über die Verschiedenheit der beiden Säuren vollständig bestätigt fand, so ging ich zu der Darstellung der Hydroxylderivate, durch Schmelzen der Bleisalze mit Kalihydrat in einer Silberschale, über.

I. Darstellung der Naphtole, $C_{10}H_7 . OH$.

Es ist gewiss von Interesse, zu sehen, mit welcher Genauigkeit Berzelius diesen Process studirt und offenbar bis zur Bildung von Naphtol durchgeführt hat. Der berühmte Forscher sagt in der oben citirten Abhandlung p. 14:

„Ich erhitzte naphtalinsulfosaures Kali mit Kalihydrat im Platintiegel bis zum Entweichen von Naphtalin. Beim Lösen der Masse in Wasser roch sie nach Kreosot und liess eine schwarzbraune Substanz ungelöst zurück. Die Lösung war dunkelgelb gefärbt, gab mit Salzsäure einen weisslichen Niederschlag, der schwierig niedersank und dann aus feinen Krystallfedern bestand. Von dieser Substanz wurde aus dem in Wasser Unlöslichen mehr durch Alkohol ausgezogen..... Die mit Salzsäure sauer gemachte Flüssigkeit roch nach

schwefliger Säure, die beim Erhitzen bis zum Kochen in Menge daraus entwickelt wurde."

Berzelius hat die durch Salzsäure abgeschiedenen „Krystallfedern", wie er hinzufügt, nicht näher untersucht, dass sie in Wirklichkeit Naphtol sind, hat Eller gezeigt.

Die Darstellung der Naphtole wurde mit den reinen Salzen in folgender Weise vorgenommen. Jedes der Bleisalze wurde in das Doppelte der äquivalenten Menge schmelzendes Aetzkali eingetragen und unter fortwährendem Umrühren die Masse im Schmelzen erhalten. Es tritt alsbald eine eigenthümliche ziegelrothe Färbung der Masse ein, die durch alle Nuancen des Braun bis zum Schwarzgrün übergeht, dabei schäumt die Masse schwach. Sobald die schwarzgrüne Färbung eintrat, wurde der Schmelzprocess unterbrochen. Nach dem Erkalten wurde die geschmolzene Masse in Wasser gelöst, filtrirt, mit Salzsäure übersättigt und das abgeschiedene Naphtol, gemischt mit Chlorblei, abfiltrirt, in einen Kolben gebracht und mittelst Wasserdämpfen der Destillation unterworfen.

α-Naphtol.

Das α-Naphtol, als solches bezeichne ich das, welches aus dem Merz'schen α-naphtalinsulfosauren Blei erhalten wurde, lässt sich leicht mit Wasserdämpfen überdestilliren, es verdichtet und scheidet sich meist schon im Kühlrohre krystallinisch aus. Um das Verstopfen der Kühlröhre zu vermeiden, ist es nöthig, einen Kühler mit möglichst weiter Röhre anzuwenden und bei länger dauernden Destillationen zeitweise eine Reinigung des Rohrs vorzunehmen.

Das so erhaltene α-Naphtol bildet kleine weisse, sehr leichte, stark seideglänzende Nädelchen. Löst man es nochmals in Wasser und lässt langsam erkalten, so erhält man es in langen dünnen Nadeln, zuweilen aber auch in kleinen Krystallblättern.

Es besitzt einen schwach phenolartigen Geruch, sein Staub erregt starkes Niessen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, sehr schwer aber in kaltem Wasser. Heisses Wasser löst es etwas, und scheidet es nach

dem Erkalten krystallinisch aus. Mit weniger Wasser, als zur Lösung erforderlich ist, erhitzt, schmilzt es zu öligen, in Wasser untersinkenden Tropfen, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarren. Gelinde erwärmt sublimirt es in kleinen weissen stark glänzenden Nadeln. Sein Schmelzpunkt wurde bei 94° gefunden. Eller*) giebt für sein Naphtol den Schmelzpunkt bei 92° an und Griess**) für das aus salpetersaurem Diazonaphtalin erhaltene Naphtol bei 91°. Es verbrennt mit leuchtender, starkrussender Flamme und hinterlässt eine stark aufgeblähte, poröse Kohle. Es siedet unzersetzt bei 277° (uncorrig.). Bringt man eine wässrige Lösung auf Fichtenholz, befeuchtet mit Salzsäure und setzt dem directen Sonnenlichte aus, so tritt nach einiger Zeit eine eigenthümliche Grünfärbung ein, die nach längerer Zeit in Braunroth übergeht. Dieselbe Färbung erfolgt auch im gewöhnlichen Tageslichte, nur tritt sie dann viel langsamer ein. Setzt man zu einer wässrigen Lösung Chlorkalklösung, so tritt sofort eine tief dunkelviolette Färbung ein, die beim Erwärmen sogleich, in der Kälte nach einiger Zeit in Rothbraun übergeht, unter Abscheidung brauner Flocken. Bei Zusatz von Ammoniak verschwindet die Färbung beim Erwärmen.

Die Analyse ergab bei Anwendung von:

1) 0,2317 Grm. 0,7066 Grm. CO_2 und 0,1213 Grm. H_2O.
2) 0,2133 Grm. 0,6507 Grm. CO_2 und 0,1072 Grm. H_2O.

		Ber.	Gef. 1.	Gef. 2.
C_{10}	120	83,33	83,16	83,21
H_8	8	5,55	5,78	5,58
O	16	11,12	—	—
	144	100,00		

β-Naphtol.

Die Reinigung des β Naphtols, des aus dem β-naphtalinsulfosauren Blei erhaltenen Products, stiess bei der Destillation durch Wasserdämpfe auf Hindernisse. Es liess sich nur zum kleinsten Theil durch Einleiten von Wasserdämpfen überdestilliren, die Hauptmasse blieb im Rückstande, theils

*) Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. 1. Jahrg., p. 165.

) Lond. R. Soc. Proc. **12, 418.

in Wasser gelöst, theils als ölige Schicht ausgeschieden. Zu seiner Reinigung musste deshalb ein anderer Weg eingeschlagen werden, und da Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol nicht zum Ziele führte, so wurde es in heissem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und nach dem Erkalten das ausgeschiedene Naphtol noch mehreremale in dieser Weise umkrystallisirt.

Das so erhaltene β-Naphtol bildet farblose stark seidenglänzende Krystallblätter, es riecht nur äusserst schwach, sein Staub erregt ebenfalls starkes Niessen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol; in heissem Wasser ist es schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen krystallinischen Blättern aus. Wie das α-Naphtol schmilzt es mit weniger Wasser als zur Lösung erforderlich ist, zu einer öligen Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Beim gelinden Erwärmen sublimirt es, ohne vorher zu schmelzen und bildet feine weisse Krystallnadeln. Sein Schmelzpunkt wurde bei 122° beobachtet. Es lässt sich unzersetzt destilliren und siedet bei 285—290°.

Befeuchtet man einen Fichtenspahn mit einer wässrigen Lösung, fügt Salzsäure hinzu und setzt dem Sonnenlichte aus, so tritt eine ähnliche grüne Färbung wie beim α-Naphtol ein, die auch, wie dort, nach längerer Zeit in Rothbraun übergeht. Das Erscheinen der grünen Färbung und der Uebergang in die rothe erfolgt aber hier bedeutend schneller. Eine wässrige Lösung mit Chlorkalklösung versetzt, färbt sich schwach gelb, beim Ueberschuss von Chlorkalk verschwindet die Färbung wieder, fügt man Ammoniak hinzu und erhitzt, so scheiden sich unter fortwährender Gasentwicklung gelbe Flocken ab. Diese Reaction ist die einfachste und charakteristischste zur Unterscheidung der beiden Naphtole.

Bei der Analyse ergaben

1) 0,2214 Grm. 0,6747 Grm. CO_2 und 0,1120 Grm. H_2O.
2) 0,2416 Grm. 0,7372 Grm. CO_2 und 0,1240 Grm. H_2O.

		Ber.	Gef.	
			1.	2.
C_{10}	120	83,33	83,11	83,21
H_8	8	5,55	5,69	5,71
O	16	11,12	—	—
	144	100,00		

Aus der Verschiedenheit des Verhaltens beim Destilliren mit Wasserdämpfen erklärt sich die Angabe von Eller, dass aus beiden Naphtalinsulfosäuren gleiche Naphtole erhalten werden. Wenn nämlich die Salze nicht vollständig getrennt worden sind, so entsteht bei dem Schmelzen natürlich ein Gemenge der beiden Naphtole, aus welchem beim Destilliren mit Wasserdämpfen nur das α-Naphtol erhalten wird.

Wie aus den Analysen hervorgeht, ist sowohl das aus dem α-naphtalinsulfosauren Blei als auch das aus dem β-naphtalinsulfosauren Blei durch Schmelzen mit Kalihydrat entstandene Product ein Monohydroxylderivat des Naphtalins und die Unterschiede der Säuren bleiben vollkommen deutlich erhalten. Auch gelingt es nicht, eins der beiden Naphtole in das andere überzuführen. Jedes derselben wurde mit Wasser auf 170—180° im verschlossenen Rohre erhitzt, ohne dass die charakteristischen Eigenschaften dadurch sich geändert hätten.

In ihrem chemischen Verhalten zeigen die beiden Naphtole in den von mir untersuchten Fällen ein ganz analoges Verhalten wie das Monohydroxylderivat des Benzols, wie das Phenol. Man kann, wie das Kekulé*) für das Phenol gethan hat, die Umwandlungen der Naphtole in zwei Gruppen theilen:

1) Solche, bei denen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe ersetzt wird, und
2) solche, bei welchen der Wasserstoff des Benzols substituirt wird.

Zu der ersten Classe gehören die von mir nun zu beschreibenden Verbindungen des Naphtols mit Metallen, Naphtolkalium, Naphtolnatrium, Naphtolbaryum, die Naphtoläthyläther und die Phosphorsäurenaphtoläther, zu der zweiten Gruppe von Derivaten gehören die Carboxylsäuren und die Sulfosäuren.

Was die Stellung des Naphtols in Beziehung auf die Alkohole und Säuren der fetten Reihe anbelangt, so ist ihm wohl ein ähnlicher Platz einzuräumen, wie dem Phenol ange-

*) Kekulé, Lehrbuch der organ. Chemie 3, 5.

wiesen worden ist. Es lässt sich als Säure betrachten, denn es nimmt Metalle aus Oxydhydraten auf, und doch ist es wiederum eine sehr schwache Säure, denn es wird aus seinen Metallverbindungen, aus seinen Salzen, schon durch die Kohlensäure wieder abgeschieden. Deutlicher tritt der Charakter einer Säure in dem bis jetzt einzigen bekannten Nitrosubstitutionsproducte, dem von Martius*) entdeckten Binitronaphtol hervor. Wie das Phenol durch Substitution von 3 Wasserstoffatomen durch die Nitrogruppe zu einem Körper mit dem Charakter einer entschiedenen Säure wird, so nimmt auch das Naphtol im Binitronaphtol einen unverkennbar sauren Charakter an. Es verbindet sich das Binitronaphtol mit Kali, Ammoniak, Kalk etc. zu Körpern, die vollständig die Eigenschaften von Salzen besitzen.

Andererseits nähert sich das Naphtol auch den Alkoholen, indem es mit Säuren neutrale Aether bildet, so der weiter unten zu besprechende neutrale Phosphorsäureäther. Hauptsächlich aber ist es in Anbetracht seiner Constitution — als Hydroxylderivat eines Kohlenwasserstoffs — als Alkohol zu betrachten.

II. Naphtolate.

Mit Natrium behandelt entwickeln beide Naphtole beim Schmelzen Wasserstoff und es entstehen Natriumnaphtolate. Ganz dieselben Körper entstehen, wenn die Naphtole mit Natron- oder Kalihydrat geschmolzen werden, oder wenn die Naphtole in wässrige oder alkoholische Lösungen von Natron- oder Kalihydrat oder eine wässrige Lösung von Barythydrat eingetragen werden. Diese Körper sind indessen von mir noch nicht in reinem Zustande erhalten worden. Die Lösungen lassen sich nicht durch Wärme eindampfen, da sie immer dabei Naphtol ausscheiden. Das Schmelzproduct äquivalenter Mengen von Kalihydrat oder Natronhydrat mit Naphtol ist immer durch fremde Beimischungen dunkel gefärbt und durch Auflösen von Alkalimetallen in den geschmolzenen Naphtolen gelingt es nicht, alles Naphtol in die Metallverbindung überzuführen, es ist stets neben unverbrauchtem Natrium noch

*) Zeitschr. f. Chem. N. F. 4, 80.

Naphtol vorhanden. Die wässrigen Lösungen der Naphtolate werden nicht nur beim Eindampfen auf dem Wasserbade, sondern auch beim Einleiten von Kohlensäure unter Ausscheidung von Naphtol zersetzt. Das Baryumnaphtolat liess sich ebensowenig wie Alkalinaphtolate rein erhalten.

III. Naphtoläthyläther, $C_{10}H_7OC_2H_5$.

Löst man Naphtol in Alkohol, setzt die äquivalente Menge Kalihydrat hinzu, erwärmt schwach bis zum Lösen des Kalis, bis also alles Naphtol in Naphtolkalium übergeführt worden ist, fügt dann einen Ueberschuss von Jodäthyl hinzu und digerirt auf dem Wasserbade mit aufsteigendem Kühler, so bemerkt man bald eine Abscheidung von Jodkalium. Nach Beendigung der Operation wurde das abgeschiedene Jodkalium entfernt, der Alkohol verjagt und die rückständige ölartige Masse, mit etwas Jodkalium noch verunreinigt, in einem Kolben mit Wasser gebracht und mit Wasserdämpfen überdestillirt.

α-Naphtoläthyläther, $C_{10}H_7OC_2H_5$.

Dieser Aether destillirt sehr leicht mit den Wasserdämpfen über, und scheidet sich in der Vorlage in öligen Tropfen aus, die auch nach längerer Zeit nicht erstarrten. Sie wurden mittelst eines Scheidetrichters vom Wasser getrennt, das Wasser, welches dem Aether beigemengt war, durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure entfernt, und der trockne Aether der Destillation unterworfen. Auf diese Weise erhalten, stellt er ein schwach gelblich gefärbtes, in Wasser untersinkendes, eigenthümlich riechendes Oel dar, das bei 272° (corrig. 280,7°) siedet. Beim Abkühlen bis auf — 5° erstarrte es noch nicht. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, Aether und Chloroform. In Wasser löst es sich nicht.

Die Analyse ergab bei Anwendung von

0,2259 Grm. 0,6906 Grm. CO_2 und 0,1470 Grm. H_2O.

		Ber.	Gef.
C_{12}	144	83,72	83,40
H_{12}	12	6,98	7,03
O	16	9,30	—
	172	100,00	

Demnach ist der beschriebene Körper der Naphtoläthyläther und kommt ihm die oben angegebene Formel zu.

β-Naphtoläthyläther, $C_{10}H_7OC_2H_5$.

Der β-Naphtoläthyläther geht beim Destilliren mit Wasserdämpfen ebenfalls leicht über, scheidet sich aber in Oeltropfen aus, die theilweise schon im Kühlrohre, vollständig aber in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse erstarren. Die abgeschiedenen Krystalle wurden abfiltrirt, und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Die trockne Krystallmasse ward nochmals aus absolutem Aether umkrystallisirt.

So gereinigt, ist der β-Naphtoläthyläther eine fast farblose, krystallinische Masse. Er besitzt einen äusserst angenehmen und feinen, an Ananas erinnernden Geruch. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, in Wasser ist er so gut wie unlöslich, ertheilt diesem aber seinen angenehmen Geruch. Sein Schmelzpunkt wurde bei 33° gefunden. So lange der Körper noch nicht ganz trocken ist, schmilzt er bereits durch die Wärme der Hand. In absolutem Alkohol gelöst, erstarrt er nach dem Verdunsten des Alkohols nur äusserst langsam, ebenso verhält sich eine Lösung in gewöhnlichem Aether. Aus absolutem Aether krystallisirt er in Folge der Abkühlung beim Verdunsten des Aethers sofort.

Die Analyse ergab bei Anwendung von

0,2486 Grm. 0,7609 Grm. CO_2 und 0,1589 Grm. H_2O.

		Ber.	Gef.
C_{12}	144	83,72	83,47
H_{12}	12	6,98	7,08
O	16	9,30	—
	172	100,00	

Es kommt demnach dieser Verbindung die schon angeführte Formel, welche mit der Formel des aus dem α-Naphtol entstandenen Aethers identisch ist, zu.

Die Verschiedenheit der beiden Naphtole tritt, wie zu erwarten war, in den Aethylverbindungen noch viel deutlicher hervor, als in den Naphtolen selbst. Während die Naphtole beide feste Körper sind und sich äusserlich kaum von einander unterscheiden lassen, ist der eine der Aether selbst bei

— 5° noch nicht fest, während der andere erst bei + 33° flüssig wird. Der eine riecht schwach und fast unangenehm, dagegen besitzt der andere einen starken, äusserst lieblichen und angenehmen Geruch.

In ähnlicher Weise lassen sich die Naphtole auch in Acetyläther überführen, wenigstens wirkt Chloracetyl unter Salzsäureentwicklung auf dieselben ein und bildet Körper, die vom Naphtol verschieden sind. Näher untersucht wurden diese Producte noch nicht.

IV. Phosphorsäure-Naphtoläther, $PO\begin{cases}OC_{10}H_7\\OC_{10}H_7\\OC_{10}H_7\end{cases}$.

Phosphorchlorid wirkt auf Naphtol bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig ein, erwärmt man aber ein Gemisch äquivalenter Mengen gelinde auf dem Wasserbade, so tritt bald ein starkes Aufschäumen der Masse und heftige Salzsäureentwicklung ein. Nachdem die Reaction beendet war, wurde die entstandene braune, zähe Masse in Wasser eingetragen, nach Zerstörung des Phosphoroxychlorids mit Wasser und zuletzt mit sehr verdünnter Kalilauge gewaschen. Die zurückbleibende braune Masse ward in Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und so lange aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bis die Krystalle farblos erhalten wurden.

Die nähere Untersuchung hat ergeben, dass die auf diese Art erhaltenen Producte nicht die anfangs erwarteten Naphtolinchlorüre waren, sondern neutrale dreibasische Phosphorsäurenaphtoläther.

α-Naphtolphosphorsäureäther.

Dieser Aether bildet kleine dichte Krystalle, die in Aether und Chloroform leicht löslich sind, in kaltem Alkohol sehr schwer, in siedendem aber sich leichter lösen. Eine bei Siedehitze gesättigte alkoholische Lösung scheidet fast die ganze Menge des gelösten Aethers in kleinen krystallinischen Massen aus. Es gelang nicht, den Aether in grösseren Krystallen zu erhalten. In Wasser ist er unlöslich, schmilzt aber darin beim Sieden zu farblosen Oeltröpfchen. Sein Schmelzpunkt wurde bei 145° beobachtet.

Eine Verbrennung ergab bei Anwendung von
0,2197 Grm. 0,6071 Grm. CO_2 und 0,0907 Grm. H_2O.

		Ber.	Gef.
C_{30}	360	75,63	75,37
H_{21}	21	4,41	4,58
P	31	6,51	—
O_4	64	13,45	—
	376	100,00	

Es ergiebt sich demnach aus diesen Zahlen die oben angeführte Formel. Eine Phosphorbestimmung wurde bei diesem Aether nicht gemacht, da dieselbe bei dem β-Aether ausgeführt worden war und die Zahlen, welche bei der Verbrennung erhalten wurden, unzweifelhaft auf die angegebene Zusammensetzung führen.

β-Naphtolphosphorsäureäther.

Es wurde dieser Körper in kleinen, dichten, krystallinischen Nadeln erhalten. Er ist farb- und geruchlos, löst sich leicht in Aether und Chloroform, in kaltem Alkohol ist er ziemlich schwer löslich; eine heiss gesättigte alkoholische Lösung setzt nach dem Erkalten den Aether in kleinen krystallinischen Nadeln ab. Wird eine alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, so wird die Flüssigkeit milchig trübe, der Aether aber scheidet sich erst nach längerem Stehen ab. In Wasser ist er unlöslich, schmilzt aber darin beim Sieden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 108°.

Die Analyse ergab bei Anwendung von
1) 0,2653 Grm. 0,7524 CO_2 und 0,1140 H_2O.
2) 0,2172 Grm. 0,5989 CO_2 und 0,0950 H_2O.

Die Phosphorbestimmung ward durch Oxydation des Aethers im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure bei 170 bis 180° und Abscheiden der gebildeten Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, ausgeführt.

Es gaben 0,2535 Grm. 0,0572 PO_3Mg.

		Ber.	Gef.		
			1.	2.	3.
C_{30}	360	75,63	75,29	75,20	—
H_{21}	21	4,41	4,75	4,83	—
P	31	6,51	—	—	6,78
O_4	64	13,45	—	—	—
	476	100,00			

Aus diesen Zahlen ergiebt sich mit Sicherheit die oben angeführte Formel.

Neben diesen Aethern ward eine geringe Menge einer ölartigen Flüssigkeit erhalten, die nicht krystallisirte, chlorhaltig war und jedenfalls das erwartete Monochlornaphtalin darstellte.

Bis jetzt habe ich diesen Körper noch nicht näher untersuchen können.

Die Bildung von neutralem Phosphorsäureäther findet auch bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Phenol statt, wie dies Williamson*) und Scrugham nachgewiesen haben, nur ist dabei das Benzolchlorür das Hauptproduct und der Phosphorsäurephenoläther tritt in geringerer Menge auf.

Die Bildung des Phosphorsäurenaphtoläthers unter den obwaltenden Bedingungen ist leicht zu erklären. Wenn Naphtol und Phosphorchlorid auf einander wirken, so entsteht Naphtalinchlorür, Phosphoroxychlorid und Salzsäure. Wirkt das Phosphoroxychlorid auf weitere drei Moleküle Naphtol, so entsteht Phosphorsäurenaphtolaether und Salzsäure.

Der ganze Vorgang lässt sich durch die beiden folgenden Formelgleichungen ausdrücken:

$$1)\quad C_{10}H_8O + PCl_3Cl_2 = P\left\{\begin{matrix}OCl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. + C_{10}H_7Cl + HCl;$$

$$2)\quad P\left\{\begin{matrix}OCl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. + 3C_{10}H_8O = PO\left\{\begin{matrix}C_{10}H_7O\\C_{10}H_7O\\C_{10}H_7O\end{matrix}\right. + 3HCl.$$

V. Carbonaphtolsäuren, $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}OH\\COOH.\end{matrix}\right.$

Eller**) hat die von Herrn Prof. Kolbe und Lautemann gefundene interessante Synthese der Salicylsäure auf das Naphtol angewandt, und hat gefunden, dass bei Einwirkung von Natrium auf geschmolzenes Naphtol bei Gegenwart trockner Kohlensäure sich diese letztere einfach an das

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 92, 316.

**) Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. 1. Jahrg., p. 248.

Naphtol anlagert und unter Entweichen von Wasserstoff das Natriumsalz einer Säure entsteht, die in ihrer Zusammensetzung ganz der Salicylsäure der Phenolreihe entspricht. Er hat diese Säure, die als Oxysäure der von A. W. Hofmann*) durch Destillation von oxalsaurem Naphtylamin, und von V. Merz**) durch Behandeln der Naphtalinmonosulfosäuren mit Cyankalium erhaltenen und von ersterem als Menaphtoxylsäure, von letzterem als Naphtalincarboxylsäure und Naphtoësäure bezeichneten Säuren, angesehen werden muss, Carbonaphtolsäure genannt.

Die Analogie dieser Säure mit den Oxysäuren des Benzols, speciell der Salicylsäure, zeigt sich auch in dem Verhalten derselben gegen Eisenchloridlösung***) und, wie ich weiter unten besprechen werde, in ihrem Verhalten gegen Jodwasserstoff. Ich trage deshalb kein Bedenken, der Carbonaphtolsäure eine analoge rationelle Formel zu geben, wie sie den Oxysäuren des Benzols ertheilt worden ist.

$$\underbrace{C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}}_{\text{Oxysäuren des Benzols}} \qquad \underbrace{C_{10}H_6\begin{cases}OH\\COOH.\end{cases}}_{\text{Carbonaphtolsäure}}$$

Da Eller, wie ich oben gezeigt habe, mit einem Gemenge von α- und β-Naphtol gearbeitet hat, so habe ich diese Reaction mit den vollkommen von einander getrennten Naphtolen wiederholt.

α-Carbonaphtolsäure.

Man erhält diese Säure nach der von Eller angegebenen Methode. Sie bildet, ganz wie die von Eller dargestellte Säure, sternförmig gruppirte Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Ihr Verhalten gegen Blei-, Kupfer- und Silberlösungen und gegen Eisenchlorid stimmt ganz mit dem von Eller angegebenen überein. Ihr Schmelzpunkt wurde nahezu wie dort gefunden, bei 185 bis 186° (E. 186—187°).

Nach diesen Eigenschaften unterliegt es keinem Zweifel, dass diese beiden Säuren identisch sind.

*) Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. 1. Jahrg., p. 38.

**) Zeitschr. f. Chem. N. F. 4, 33 u. N. F. 5, 70.

***) Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. 1. Jahrg., p. 248.

Die Analyse ergab bei Anwendung von

0,2316 Grm. 0,6065 Grm. CO_2 und 0,0942 Grm. H_2O.

		Ber.	Gef.
C_{11}	132	70,21	70,06
H_8	8	4,25	4,43
O_3	48	25,54	—
	188	100,00	

Wird α-Carbonaphtolsäure mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohre 4—5 Stunden auf 120—130° erhitzt, so wird sie zersetzt. Im Rohre ist nach dem Erkalten eine braune Flüssigkeit und eine braune, harzartige, zusammengeballte Masse. Letztere wurde mit Wasser gewaschen und mit Wasserdämpfen überdestillirt. Es destillirte mit dem Wasser eine ölige Flüssigkeit über, die theilweise schon im Kühlrohre, vollständig aber im vorgelegten Kolben erstarrte. Die krystallinische Masse wurde vom Wasser getrennt, in heissem Wasser gelöst und so vollkommen weiss, in kleinen, krystallinischen Nadeln erhalten. Die Krystalle schmolzen bei 94° und besassen alle Eigenschaften des α-Naphtols.

Die Analyse ergab bei Anwendung von

0,2312 Grm. 0,7043 Grm. CO_2 und 0,1188 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_{10}	120	83,33	83,12
H_8	8	5,55	5,71
O	16	11,12	—
	144	100,00	

Es ist demnach unzweifelhaft, dass durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf α-Carbonaphtolsäure wieder α-Naphtol gebildet worden ist, und schliesst sich in dieser Beziehung die Carbonaphtolsäure auf das Engste den Oxysäuren des Benzols an, da, wie Graebe*) gezeigt hat, diese letzteren ebenfalls durch Jodwasserstoff zu Phenol reducirt werden.

β-Carbonaphtolsäure.

Ungleich schwieriger als die α-Carbonaphtolsäure ist die β-Carbonaphtolsäure darzustellen. Ich erhitzte β-Naphtol im Oelbade bis 125°, trug dann allmählich Natrium ein, während stets ein Strom Kohlensäure durch den Kolben geleitet wurde.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 143.

Nachdem die äquivalente Menge Natrium eingetragen war, wurde die Temperatur auf 130—135° gesteigert und längere Zeit, unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure, so hoch erhalten.

Nach dem Erkalten wurde die Masse in Wasser eingetragen und eben so behandelt als die α-Carbonaphtolsäure, dabei zeigte sich denn, dass sich nur eine sehr geringe Menge Säure gebildet hatte, während fast alles Naphtol als solches wieder erhalten wurde.

Ich wiederholte die Operation noch mehrere Male mit verschiedenen Abänderungen, so zerschnitt ich das Natrium möglichst, mischte es dann innig mit dem Naphtol, erwärmte nur sehr langsam, während immer trockne Kohlensäure eingeleitet wurde und erhitzte schliesslich noch längere Zeit auf 140°, trotzdem war die Ausbeute an Säure nicht grösser als im ersten Falle.

Mit der erhaltenen Säure stellte ich die von Eller mit der α-Carbonaphtolsäure ausgeführten Reactionen an, und es zeigte sich dabei eine grosse Aehnlichkeit der beiden Säuren. Die Blei-, Kupfer- und Silberniederschläge waren kaum von einander zu unterscheiden, nur die Färbung von Eisenchloridlösung war wesentlich eine andere. α-Carbonaphtolsäure erzeugt eine rein blaue Färbung, dahingegen die β-Säure eine tief schwarzviolette, tintenartige.

Eine Analyse gab Zahlen, die zeigten, dass die Säure noch nicht vollkommen rein war, und auf eine kleine Menge von noch darin enthaltenem Naphtol schliessen liessen.

Die schwierige Bildung der β-Carbonaphtolsäure erklärt es, dass Eller, trotz Anwendung eines Gemenges beider Naphtole, doch nur α-Carbonaphtolsäure erhalten hat.

VI. Naphtolsulfosäuren, $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}OH\\SO_3H.\end{matrix}\right.$

Lässt man concentrirte Schwefelsäure in gelinder Wärme auf die Naphtole einwirken, so entstehen die Naphtolsulfosäuren.

Zu ihrer Darstellung wurden die Naphtole mit dem doppelten Gewichte concentrirter Schwefelsäure so lange auf dem

Wasserbade gelinde erwärmt, bis sich das Naphtol gelöst hatte. Die flüssige Masse wurde in Wasser eingetragen, wobei sich keine Spur von Naphtol abscheidet. Die saure Flüssigkeit ward zum Sieden erhitzt, mit kohlensaurem Blei neutralisirt und die Lösung der naphtolsulfosauren Bleisalze nach dem Absetzen des schwefelsauren Bleis abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft.

α-Naphtolsulfosäuresalze.

Die zur Krystallisation eingedampfte Lösung des rohen Bleisalzes scheidet das Salz in kleinen krystallinischen Nadeln aus, die mit einer braunen harzartigen Masse mehr oder weniger verunreinigt sind. Zur weiteren Reinigung wurden sie zwischen Fliesspapier abgepresst, mit starkem, kalten Alkohol abgewaschen, nochmals abgepresst und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt.

Das so erhaltene Salz stellt weisse, kleine, warzenförmig zusammengehäufte undeutliche Nadeln dar. Es löst sich leicht in Wasser, etwas schwierig in Alkohol.

Bei der Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2930 Grm. 0,3919 Grm. CO_2, 0,0603 Grm. H_2O und 0,1350 Grm. SO_4Pb.

		Ber.	Gef.
C_{10}	120	36,75	36,48
H_7	7	2,14	2,37
O_4	64	19,61	—
S	32	9,81	—
½Pb	103,5	31,69	31,47
	326,5	100,00	

Ferner gaben 0,4023 Grm. beim Trocknen bei 100° einen Wasserverlust von 0,0394 Grm. oder 9,79 p.C., was einem Wassergehalte von 4 Mol. entspricht und würde demnach die Formel des α-naphtolsulfosauren Bleis

$$\left.C_{10}H_6{}^{OH}_{SO_3}\right\}_2 Pb + 4H_2O$$

sein.

Zur Darstellung des Kalksalzes der α-Naphtolsulfosäure ward eine Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom abgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirt, der über-

schüssige Schwefelwasserstoff durch Erwärmen verjagt und mit reinem kohlensauren Calcium neutralisirt. Die Lösung ward zur Krystallisation eingedampft, und die abgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das so erhaltene α-naphtolsulfosaure Calcium stellt farblose, stark glänzende Krystallblättchen dar. Es löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol. Beim Erwärmen auf 100° zersetzt es sich, es wird braun und löst sich nicht mehr klar in Wasser.

Die Bestimmung des Krystallwassergehalts ward aus diesem Grunde im Vacuum über Schwefelsäure ausgeführt, und die Kalkbestimmung mit einem so getrockneten Salze gemacht.

Es verloren nach 30stündigem Trocknen 0,2586 Grm. Salz 0,0257 Grm. Wasser oder 9,93 p.C. 3 Mol. Wasser würden 10,00 p.C. erfordern.

Die Kalkbestimmung ward durch Behandeln des Salzes mit Schwefelsäure und nachheriges Glühen des schwefelsauren Kalks ausgeführt. Das Behandeln mit Schwefelsäure wurde so oft wiederholt, bis zwei aufeinander folgende Wägungen keine Gewichtsdifferenz zeigten. Es gaben 0,2302 Grm. Salz 0,0647 schwefelsaures Calcium oder 8,26 p.C. Calcium. Die Formel $C_{20}H_{14}O_8S_2Ca$ verlangt 8,23 p.C. Die Zusammensetzung des krystallisirten α-naphtolsulfosauren Calciums wird demnach durch die Formel

$$C_{10}H_6\left.\begin{matrix}OH\\SO_3\end{matrix}\right\}_2 Ca + 3H_2O$$

ausgedrückt.

β-Naphtolsulfosäuresalze.

Die rohe Lösung des β-naphtolsulfosauren Bleis ward auf dem Wasserbade zur Krystallisation gebracht. Die ausgeschiedenen noch gefärbten Krystalle wurden abgepresst, mit kaltem Alkohol gewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Das β-naphtolsulfosaure Blei bildet kleine, silberglänzende, farblose, sehr leichte Krystallblättchen, die in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwieriger löslich sind. Es diente

dieses Salz zur Feststellung der Formel der β-Naphtolsulfosäure und der Zusammensetzung des entsprechenden Bleisalzes.

Zur Verbrennung und Bleibestimmung ward das Salz unter der Luftpumpe getrocknet.

Es gaben bei der Verbrennung des so getrockneten Salzes

0,3054 Grm. 0,4081 Grm. CO_2 und 0,0653 H_2O;

ferner 0,3054 Grm. 0,1412 Grm. SO_4Pb.

Daraus ergiebt sich:

		Ber.	Gef.
C_{20}	240	36,75	36,48
H_{14}	14	2,14	2,37
Pb	207	31,70	31,97
S_2	64	9,80	—
O_8	128	19,61	—
	653	100,00	

Die Wasserbestimmung ergab bei Anwendung von 0,2277 Grm. 0,0321 H_2O. Ferner bei 0,5007 Grm. 0,0705 Grm. H_2O, oder 14,08 p.C. und 14,09 p.C. Wasser. 6 Mol. Krystallwasser würden 14,19 p.C. verlangen.

Die Formel des krystallisirten β-naphtolsulfosauren Bleis ist demnach

$$C_{10}H_6 \left. \begin{matrix} OH \\ SO_3 \end{matrix} \right\}_2 Pb + 6H_2O.$$

Um das Calciumsalz der β-Naphtolsulfosäure darzustellen, wurde genau so wie bei der Bereitung des entsprechenden α-Salzes verfahren.

Das so erhaltene β-naphtolsulfosaure Calcium bildet farblose, prachtvoll seidenglänzende, sehr leichte Krystallblätter. Beim Erwärmen auf 100° bräunt es sich und erleidet Zersetzung. Das Krystallwasser verliert es beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure vollständig. In Wasser und auch in Alkohol ist es löslich.

Es wurden aus 0,2554 Grm. des trocknen Salzes 0,0709 SO_4Ca erhalten und 0,2982 Grm. verloren nach 32stündigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure 0,0455 Grm. H_2O.

Daraus ergiebt sich für das krystallisirte β-naphtolsulfosaure Calcium die Formel

$$C_{10}H_6 \left. \begin{matrix} OH \\ SO_3 \end{matrix} \right\}_2 Ca + 5H_2O.$$

Die Unterschiede der Naphtolsulfosäuren sind nicht sehr bedeutend, sie treten wesentlich in den Löslichkeitsverhältnissen und dem Krystallwassergehalt ihrer Salze hervor.

So ist also nachgewiesen, dass die Isomerie der Naphtalinmonosulfosäuren in den Naphtolen und deren Abkömmlingen erhalten bleibt. Dazu kommt noch die in jüngster Zeit von Merz*) nachgewiesene Bildung einer von der oben erwähnten Naphtalincarboxylsäure verschiedenen Säure gleicher Zusammensetzung.

In diesen Säuren so wie in den Sulfosäuren und den Naphtolen liegen Fälle der in der Einleitung besprochenen einfachsten Isomerie vor.

Das Naphtalin ist also in dieser Beziehung vom Benzol wesentlich verschieden, mit dem es sonst so viel Aehnlichkeit zeigt.

Wenn nun auf Grund dieser Thatsachen eine Erklärung der Verschiedenheit von Naphtalin und Benzol, sowie eine Deutung der einfachsten Isomerien in den Abkömmlingen des ersteren versucht werden soll, so lässt sich dies am leichtesten aus der Kekulé'schen Benzoltheorie und der von Erlenmeyer**) vermutheten, durch die Arbeiten von Graebe***) sehr wahrscheinlich gemachten Constitution des Naphtalins herleiten.

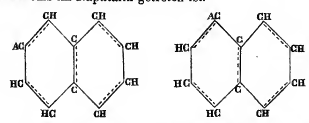
Während das Benzol nach Kekulé's Auffassung ein symmetrisch geformter Ring von sechs Kohlenstoffatomen ist, dessen Wasserstoffatome sämmtlich in gleicher Lagerung sich befinden, bei dem es also gleichgültig ist, an Stelle welches Wasserstoffatomes ein anderes Element oder eine einwerthige Gruppe eintritt, so fasst Erlenmeyer das Naphtalin als eine Verbindung zweier Benzolringe auf in der Weise, dass beiden zwei Kohlenstoffatome gemeinsam sind. Diese Constitution erklärt das Auftreten der einfachsten Isomerien aus der absoluten Verschiedenheit der Wasserstoffatome des Naphtalins, von denen je 4 und 4 in gleicher Lagerung sich befinden.

*) Zeitschr. f. Chem. N. F. **5**.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **137, 346.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. **149**, 1.

Den isomeren Körpern wird dadurch eine Verschiedenheit der Constitution zugewiesen, wie sie das folgende Schema am Besten wiedergiebt. Durch A ist darin das Element oder die einwerthige Gruppe bezeichnet, welche an Stelle eines Wasserstoffatoms im Naphtalin getreten ist.



Nimmt man diese Anschauung an, so schliesst sich daran naturgemäss die weitere Frage, welchem der beiden Naphtole die eine und welchem die andere Constitution zuzuerkennen sei.

Man sieht nun leicht, dass vier der Wasserstoffatome des Naphtalins nach dieser Vorstellung denen des Benzols genau gleichartig gelagert sind, während die vier anderen, die den Verdichtungsstellen näher liegenden, daran verschieden erscheinen.

Die mehr oder weniger vollständige Analogie im Verhalten der betreffenden Körper mit den Benzolabkömmlingen dürfte also wohl als ein Criterium angesehen werden.

Nun zeigt das α-Naphtol in weit auffallenderer Weise Aehnlichkeit mit dem Phenol als das β-Naphtol.

Die grössere Reactionsfähigkeit des ersteren wurde bereits hervorgehoben. Namentlich die Bildung der α-Carbnaphtolsäure erfolgt mit grosser Leichtigkeit, während das β-Naphtol nur äusserst schwierig in der entsprechenden Weise umgeändert wird.

Dazu kommt, dass das α-Naphtol die Chlorkalkreactiou mit dem Phenol theilt, während das β-Naphtol sich abweichend verhält.

Obwohl also eiustweilen an eine Entscheidung der berührten Frage nicht gedacht werden kann, dürften diese Andeutungen doch als Material zur Lösung derselben angesehen werden.

LXV.

Ueber die Proteïnstoffe des Maissaamens.

Von

H. Ritthausen.

Nach Angaben von Gorham*) und Bizio wird angenommen, dass Maismehl, ähnlich dem Weizenmehl, mit Wasser zum Teig angerührt und dann ausgewaschen, einen kleberähnlichen, in Alkohol löslichen Rückstand hinterlasse. Gorham nannte diesen Körper Zeïn und scheint denselben für eine dem Mais eigenthümliche Substanz gehalten zu haben.

Berzelius erklärte dies Zeïn, wie aus seinem, in der Anmerkung vollständig angeführten Bericht über die Gorham'sche Untersuchung hervorgeht, für eine dem Taddei'schen Gliadin ähnliche Materie, ebenso Bizio, welcher es als aus Gliadin, Zymom und fettem Oel zusammengesetzt ansah. In verschiedenen chemischen Lehr- und Handbüchern, welche des Zeïns erwähnen**), wird es als Pflanzenleim aufgeführt.

Stepf, dessen Untersuchungen über das sogenannte Zeïn, ausgeführt im Laboratorium des Freiherrn von Bibra in

*) Berzelius, Jahresber. 2 (1822), p. 124. Es heisst daselbst: „Gorham in Cambridge in Amerika hat das Maismehl (Zea mays) analysirt, und folgende Bestandtheile gefunden: Stärkemehl 77, Eiweiss 2,5, Gummi 1,75, Zucker 1,45, Extractiv-Stoff 0,8, einen eigenthümlichen Stoff, den er Zeïne nennt, 3,0, holzartigen unlöslichen Stoff 3,0, erdige Salze 1,5, Wasser 9,0. Die Zeïne wird auf folgende Weise erhalten: Das Mehl wird mit Wasser macerirt, filtrirt und ausgewaschen. Das in Wasser nicht Aufgelöste wird mit Alkohol digerirt, und die nach 24 Stunden erhaltene Auflösnng giebt, zur Trockniss abgedampft, die Zeïne. Sie ist gelb gefärbt, weich und biegsam, zähe nnd elastisch, ohne Geschmack nnd Geruch, und schwerer als Wasser. Sie entwickelt bei der Destillation kein Ammoniak, löst sich in Wasser und fetten Oelen nicht auf, wohl aber in Aether, Alkohol und Terpentinöl. Wird von Säuren nnd Alkalien wenig gelöst. Lässt sich in feuchtem Zustande lange aufbewahren, ohne zu faulen oder zerstört zu werden. Es scheint jedoch ganz derselbe Stoff zu sein, den Taddei Gliadin nennt, und der aus Weizen nnd Roggen erhalten wird."

**) Knapp, Lehrbuch der chemischen Technologie 1, 61.



Nürnberg, bis jetzt die ausführlichsten zu sein scheinen*), betrachtet es, entsprechend seinem Verhalten zu Alkohol, als ein Gemenge von *Pflanzenleim* und *Pflanzencaseïn* und fand in Bezug auf seine Zusammensetzung, dass es 15,6 p.C. Stickstoff enthalte.

Nachstehend theile ich nun die Resultate einer etwas ausführlichen Untersuchung des in Weingeist löslichen Proteïnkörpers des Maissaamens mit, die, obwohl sie die meisten Angaben von Stepf bestätigen, dennoch mit genügender Sicherheit darthun, dass das Zeïn weder Pflanzenleim, noch ein Gemenge von diesem mit Pflanzencaseïn ist, sondern eine dem „Glutenfibrin" des Weizenklebers sehr ähnliche Substanz, welche dieser Aehnlichkeit zufolge am geeignetsten wohl als *Maisfibrin* zu bezeichnen ist. Hätte Stepf ausser den Bestimmungen des Gehalts an Stickstoff, deren Resultat mit den von mir erhaltenen sehr gut übereinstimmt, auch solche von Kohlenstoff und Wasserstoff ausgeführt, so würde sich unzweifelhaft ergeben haben, dass die Verschiedenheiten zwischen dem C-gehalt des sogenannten Zeïns und des Gliadins zu gross sind, abgesehen von den sonstigen Unterschieden, als dass beide Stoffe identificirt werden könnten.

Zur Untersuchung verwandte ich ein Gemenge mehrerer Varietäten Mais, welche während des Jahres 1868 im botanischen Garten der Akademie Poppelsdorf erbaut worden waren.

1) Ueber die angebliche Kleberbildung des Maismehls.

Stepf gelang es nicht, aus Maismehl, durch Auswaschen des daraus bereiteten Teiges, Kleber zu gewinnen. „Um das so eben beschriebene Zeïn", sagt Stepf (a. a. O.), „darzustellen, habe ich 300 Grm. lufttrocknen Maismehls angewandt und zur Teigbildung 500 C.C. destillirtes Wasser verbraucht. Der angemachte Teig blieb eine gute Viertelstunde bei gewöhnlicher Zimmerwärme sich selbst überlassen, und wurde hierauf mit 1000 C.C. destillirten Wassers, nach und nach in geeigneter Menge zugesetzt, anhaltend durchgeknetet. Die ganze Masse nahm die Beschaffenheit eines dünnen Breies an

*) Dies. Journ. 76, 88—96.

und das Mehl befand sich im Wasser suspendirt; von der erwarteten kleberähnlichen Substanz aber war nicht die Spur bemerkbar, während die Abscheidung des Klebers aus Weizenmehl auf gleiche Weise leicht gelang. Mehrere Versuche aus grösseren Quantitäten Maismehls das Zeïn abzuscheiden, waren ebenfalls erfolglos."

Diese Angaben haben sich als vollkommen richtig bestätigt; es gelang mir auf keine Weise, aus Mehl des angewandten Maisgemenges, das zu einem Teig angemacht war, durch Auswaschen mit Wasser einen, dem Weizenkleber auch nur ähnlichen Körper zu gewinnen. Der kurze, auch nach stundenlangem Stehen kaum klebrige Teig, zerging dabei in allen Fällen zu einer dünnen, losen, breiigen Masse.

Die Eigenschaften des in Alkohol löslichen, in reichlicher Menge vorhandenen Maisfibrins lassen irgend welche Kleberbildung auch als unmöglich erscheinen, wie aus dem Nachfolgenden klar werden wird; es muss daher die Ansicht, der Mais gehöre zu den *kleberbildenden Samen*, als *irrthümlich* aufgegeben werden. Schon die bekannte Thatsache, dass sich Maismehl ohne beträchtliche Beimischung anderer Mehlsorten nicht wohl verbacken lässt, deutet darauf hin, dass demselben ein dem Weizenkleber ähnliches Gemenge von Proteïnstoffen, das dem Teig die erforderliche Zähigkeit und Klebrigkeit ertheilt, fehlt.

Ob Maissorten existiren, welche ein kleberbildendes Mehl liefern, oder ob in gewissen Sorten bei Cultur in wärmeren Climaten, oder auch unter bestimmten Bodenverhältnissen das dem Weizenkleber ähnliche Gemisch von Proteïnkörpern gebildet werde, das sind Fragen, deren endgültige Beantwortung ausgesetzt bleiben muss, bis die nöthigen Untersuchungen mit geeignetem Material angestellt sind *).

*) Möglicherweise beruht die Annahme von der Kleberausscheidung aus Maismehl beim Auswaschen auf einer nicht ganz richtigen Deutung der von Gorham und Bizio gemachten Angaben; aus dem bereits angeführten Bericht von Berzelius scheint vielmehr hervorzugehen, dass der vermeintliche Maiskleber nichts anderes ist, als der in Wasser unlösliche und filtrirte Rückstand des Mehls, der mit dem Weizenkleber nichts gemein hat und alle in Wasser unlöslichen Bestandtheile enthält.

2) Darstellung des Maisfibrins.

Die Gewinnung dieser Substanz aus feinem Pulver von Maiskörnern oder auch aus Maismehl bietet im Ganzen wenig Schwierigkeiten; da hierbei jedoch einige charakteristische Eigenschaften der Substanz gut markirt werden, will ich das Verfahren etwas ausführlicher beschreiben.

Am geeignetsten wird zum Auflösen des Fibrins Spiritus von 80—85 p.C. Tr. (0,8631 — 0,85 spec. Gew.) angewendet und das Maispulver, sobald dasselbe nach der Extraction nicht noch weiter benutzt werden soll, damit so oft ausgekocht, als noch merkliche Mengen des Fibrins gelöst werden. Es genügt jedoch, um eine befriedigende Ausbeute zu erzielen, auf 40—50° C. zu erwärmen und den Weingeist bei dieser Temperatur etwa 1 Stunde einwirken zu lassen. Nach dreimaliger Behandlung ist das Maispulver fast vollständig erschöpft.

Die Extractionsflüssigkeiten werden völlig klar filtrirt und da bei der angegebenen Stärke des Weingeistes auch nach völliger Erkaltung keine Ausscheidung erfolgt, durch Abdestilliren von Spiritus concentrirt; die Destillation wird unterbrochen, sobald sich die Flüssigkeit zu trüben beginnt, was in der Regel eintritt, wenn die Hälfte der letzteren übergegangen und der rückständige Weingeist bis auf einen Gehalt von 50—60 p.C. Alkohol geschwächt ist. Die verbliebene Lösung scheidet nun während der Abkühlung langsam fast die ganze Menge des Fibrins, gemischt mit einer grossen Masse röthlichen Fettes (sofern gelber oder röthlicher Maissamen angewandt ist) ab, in Form einer zusammenhängenden zähen, durchscheinenden dicken Haut, welche am Boden der Gefässe festsitzt und von welcher die überstehende klare Flüssigkeit klar abgegossen werden kann. Die Concentration der ursprünglichen Lösung darf nicht weiter als bis zu dem bezeichneten Punkte fortgesetzt werden; es scheidet sich, sobald dieselbe erreicht ist und der Weingeist unter etwa 50 p.C. Gehalt an Alkohol herabsinkt, mehr und mehr Fibrin schon in der Hitze aus, das dann in eine unlösliche Modification übergeht und für die weitere Behandlung verloren ist.

Das ausgeschiedene Gemenge von Maisfibrin und Fett kann nun direct der Einwirkung von absolutem Alkohol und Aether, diese nach einander angewandt, ausgesetzt werden, doch ist es empfehlenswerther, eins oder das andere der nachstehend angegebenen Verfahren zu befolgen, um den Proteïnkörper in möglichst reinem Zustande zu erhalten.

Man löst das Gemenge unter Erwärmung in Weingeist von etwa 90 p.C. Tr., concentrirt die klare Lösung nöthigenfalls durch Destillation bis zu geringem Volumen und giesst sie dann in eine grössere Menge absoluten Alkohols oder setzt von diesem so lange zur Lösung, bis der grösste Theil der gelösten Substanz gefällt ist *). Diese scheidet sich zunächst als *voluminöse, gelbliche Masse* von *zäh-schleimiger Consistenz, zu einem Klumpen zusammengeballt*, aus, während ein kleiner Theil noch in der Fällungsflüssigkeit, die ausserdem viel Fett aufnimmt, gelöst bleibt. Unter der Einwirkung des Alkohols verliert die Masse allmählich ihre schleimige Beschaffenheit, wird *dichter, zäher* und *sehr dehnbar*, dass sie, ähnlich zähem Weizenmehlteig, ohne zu zerreissen lang ausgezogen werden kann, bis sie sich, nach Behandlung mit neuen Antheilen Alkohol, nach und nach in eine *äusserst zähe, etwas weiche blasenreiche Substanz*, *ohne alle Dehnbarkeit*, verwandelt. In diesem Zustande wird sie mit Spatel oder Messer in kleinere Stücke zertheilt, um sie dann mittelst Aether, den man bei Zimmerwärme und oft erneuert, lange Zeit wirken lässt, vollständig von Fettkörpern zu befreien und nachdem dies erfolgt ist, mehrmals noch mit absolutem Alkohol behandelt, dann aber über Schwefelsäure getrocknet. Diese Austrocknung geht, hat man die Substanz in dünne Scheibchen zerschnitten, sehr rasch vor sich, sehr langsam bei grösseren Stücken, welche selbst nach Wochen immer noch weich und feucht sind.

Völlig getrocknet ist das rohe Maisfibrin von *hornartiger Beschaffenheit, gelblicher Farbe, sehr zäh* und dabei doch in

*) Diese Fällung muss, wegen der Eigenschaften des Maisfibrins, in einem Gefäss von starkem Glase oder von Porcellan vorgenommen werden; zum Durchkneten des Gefällten bedient man sich blanker eiserner Spatel.

grösseren dünnen Stücken brüchig, aber *durch Stossen* oder *Reiben nicht pulverisirbar.*

Andere Behandlungsweisen, als die so eben beschriebene, sind wenig geeignet, die Substanz in vollkommener Reinheit, namentlich frei von Fett, und mit Erhaltung aller ihrer Löslichkeitsverhältnisse darzustellen. Trocknet man die ursprüngliche Fällung in der Wärme, so ist sie grösstentheils unlöslich in Weingeist, alkalischen Flüssigkeiten und Säuren; die Trocknung an der Luft oder über Schwefelsäure unter Ausschluss von Wärme ist bei grösseren Massen schwierig und erfordert längere Zeit; ausserdem aber lässt sich das trockne hornartige Fibrin, weil es nicht pulverisirbar ist, nur unvollkommen von Fett reinigen. Bei Behandlung mit absolutem Alkohol bleiben sämmtliche Eigenschaften, namentlich die Löslichkeit in den verschiedenen Agentien, unverändert und die Substanz behält eine gewisse Lockerheit, sowie Durchdringlichkeit für Aether, was für die vollständige Entfettung von Wichtigkeit ist.

Eine eigenthümliche Modification des Maisfibrins erhält man, wenn man die concentrirte Lösung in 90procentigem Weingeist in dünnem Strahl und unter stetem Bewegen der Fällungsflüssigkeit in viel Aether giesst; in Aether völlig unlöslich, wird es hierbei in langen weissen Fäden, die sich allmählich zu weissen Klumpen zusammenballen, gefällt; diese hierauf mittelst Aether völlig entfettet, und, nachdem durch absoluten Alkohol der Aether aus der Substanz verdrängt ist, über Schwefelsäure getrocknet, geben eine gummiähnliche klare Masse von gelber Farbe, die sich in *Weingeist*, aber *nicht in Alkalien* auflöst.

Wie durch Aether, so wird die concentrirte Lösung in starkem Weingeist auch durch viel Wasser gefällt, da das Maisfibrin in Wasser unlöslich, in kaltem wässrigen Weingeist sehr wenig nur löslich ist; der Niederschlag bildet dann anfänglich eine Masse von schleimiger Beschaffenheit, wird aber allmählich consistenter und zuletzt zu einer zähen Substanz ohne Dehnbarkeit. Dieselbe enthält alles Fett; in absolutem Alkohol löst sie sich anfangs wieder klar auf und wird erst nach Zusatz grosser Mengen desselben wieder gefällt.

Die weingeistige Flüssigkeit, welche nach Ausfällung des Fibrins aus der ursprünglichen Lösung verbleibt, enthält an Proteïnstoffen so unbedeutende Mengen, dass man auf deren Gewinnung gänzlich verzichten kann. Enthielte der Mais Pflanzenleim (Gliadin) oder Mucedin, so müssten diese in der erwähnten Flüssigkeit, aus welcher Fibrin gefällt war, gelöst geblieben sein; doch konnte von beiden Proteïnstoffen keine Spur aufgefunden werden. Damit schon ist dargethan, dass diese beiden Körper im Mais nicht vorkommen. Dagegen findet sich in den alkoholischen Flüssigkeiten, welche bei Behandlung des Fibrins mit absolutem Alkohol, namentlich den ersten Portionen, entstehen, noch so viel Fibrin gelöst, neben viel Fett, dass seine Darstellung daraus genügend lohnt; Pflanzenleim enthielten sie ebenfalls nicht.

Von 6 Pfund (3000 Grm.) gepulvertem Mais, einen grossen Theil grobes Pulver enthaltend, gewann ich nach dem angegebenen Verfahren durch Extraction mit 7 Liter Weingeist von 75 p.C. Tr. circa 140 Grm. trocknes Maisfibrin (einige, jedoch nicht erhebliche Verluste ungerechnet), wonach die Ausbeute gegen 5 p.C. beträgt. Stepf *) giebt den Gehalt von *Maismehl* an in Weingeist löslicher stickstoffhaltiger Substanz zu 6,7 p.C.; ich glaube, dass diese aus *Maismehl* leicht vollständig gewonnen werden kann.

Dieses zunächst erhaltene Product will ich im Folgenden blos zur Unterscheidung von anderweiten Producten mit *Rohfibrin* bezeichnen.

3) Zusammensetzung des Rohfibrins.

Dasselbe ist im Platinschiffchen leicht verbrennlich und lässt bei der Verbrennung einen nur unerheblichen, nicht wägbaren Rückstand, ist also als *aschefrei* zu betrachten.

Um aus der zähen Masse ein für die Analyse, insbesondere die Stickstoffbestimmung, hinlänglich feines Pulver zu gewinnen, mussten grössere Stücke davon mit einer feinen Stahlfeile zu feinem Pulver gefeilt werden. Die so gepulverte Substanz trocknete man bei 130—140° C. Die zur Bestimmung von C, H, N und S angewandten analytischen Methoden

*) Dies. Journ. 76, 96.

sind dieselben, welche ich in meinen früheren Mittheilungen über Untersuchungen von Pflanzenproteïnstoffen angegeben habe.

Analysirt wurden zweierlei Präparate von Rohfibrin.

A. Fibrin, durch Fällung mittelst Alkohol und Entfettung mit Aether,

B. Fibrin, durch Fällung concentrirter Lösung mittelst Eingiessen in viel Aether dargestellt (s. oben).

Ich erhielt folgende Resultate:

A.

1) 0,2662 Grm. Substanz gaben 0,5307 CO_2 und 0,1797 H_2O = 0,1447 C und 0,0196 H.

2) 0,2791 Grm. Substanz gaben 0,5599 CO_2 und 0,1958 H_2O = 0,1527 C und 0,0217 H.

3) 0,244 Grm. Substanz gaben 0,4914 CO_2 und 0,1588 H_2O = 0,1340 C und 0,01764 H.

4) 0,3478 Grm. 0,380 Pt = 0,05396 N.

5) 0,2614 Grm. 0,2854 Pt = 0,04047 N.

6) 0,799 Grm. 0,0404 $SBaO_4$ = 0,0055 S.

B.

7) 0,2347 Grm. 0,4612 CO_2 und 0,1583 H_2O = 0,1258 C und 0,0176 H.

8) 0,2902 Grm. 0,3316 Pt = 0,04708 N.

Hiernach ist die procentische Zusammensetzung:

	A.						B.	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	54,36	54,71	54,92	—	—	—	54,71	—
H	7,36	7,77	7,23	—	—	—	7,50	—
N	—	—	—	15,50	15,50	—	—	15,53
S	—	—	—	—	—	0,69	—	—

Mittel der Analysen von

	A.	B.
C	54,66	54,71
H	7,45	7,50
N	15,50	15,53
S	0,69	22,16
O	21,70	

Beide Präparate, A und B, verschieden in ihrem Ansehen und ihrer Löslichkeit in Kaliwasser, worin A *löslich*, B *unlös-*

lich ist, haben *gleiche Zusammensetzung* und müssen als ein und dieselbe Substanz angesehen werden.

4) Versuche zur Zerlegung des Rohfibrins.

Diese Versuche ergeben, dass das *Rohfibrin nicht nur eine reine*, *sondern auch homogene Substanz* und *weder* als *Gemenge von Pflanzenleim und Caseïn, noch als irgend ein anderes Gemenge anzusehen ist.*

1) Der verhältnissmässig hohe Gehalt an C und H, so wie der niedrig gefundene Gehalt an N, liessen die Meinung entstehen, es sei das Rohfibrin noch durch bemerkenswerthe Mengen Fett verunreinigt. Es wurde daher ein Theil Substanz wieder in Weingeist von 80 p.C. Tr. gelöst, wobei ein sehr geringer Rückstand von unlöslichem Fibrin verblieb, die Lösung so weit concentrirt, dass sie beim Erkalten gelatinirte und als sie erkaltet war, wobei ein beträchtlicher Theil Substanz sich abgeschieden hatte, mit absolutem Alkohol gemischt. Als grössere Mengen desselben zugefügt waren, erhielt man eine gelbliche klare Lösung, während *durchsichtige gallertartige Substanz zurückblieb*, unlöslich in kaltem und heissem, starkem oder schwachem Spiritus. Die Lösung musste nochmals concentrirt werden, gab dann aber mit Alkohol eine Fällung, die in *nichts sich von dem frisch gefällten Rohfibrin unterschied.* Nachdem sie in früher angegebener Weise mit Alkohol und Aether behandelt, dann getrocknet war (für die Analyse bei 140°) ergab die Analyse Folgendes:

0,1994 Substanz gaben 0,4004 CO_2 und 0,136 H_2O = 0,1092 C und 0,0151 H.

0,3255 Substanz gaben 0,3542 Pt = 0,0503 N.

Dies giebt auf Procente berechnet:

C	54,76 p.C.
H	7,57 „
N	15,45 „
O + S	22,22 „

und ist die Zusammensetzung des Rohfibrins.

Die *durchsichtig gallertartige* Substanz, unlöslich in Weingeist und alkalischem Wasser, erwies sich als Fibrin, das durch längeres Erhitzen (beim Abdestilliren von Spiritus) mit wässrigem Weingeist in die *unlösliche Modification* übergegan-

gen war, ähnlich wie dies beim Glutenfibrin des Weizenklebers geschieht.

Das Auftreten dieser unlöslichen Modification sowohl, wie das Verhalten des Fibrins gegen mehr oder weniger Wasser enthaltenden Weingeist hat Stepf zu der *irrthümlichen Annahme geführt,* dass der in Alkohol lösliche Körper des Maismehls ein Gemenge von Pflanzenleim und Caseïn sei.

2) Da Rohfibrin in Kaliwasser von 0,1 — 0,15 p.C. Gehalt an Kali, selbst bei niederer Temperatur vollständig löslich ist, so wurde versucht, auf diesem Wege eine Zerlegung desselben herbeizuführen. Man löste 10 Grm. bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, das bei angegebener Concentration 0,4 Grm. Kali enthielt, filtrirte die nach 3 Tagen erhaltene wenig trübe, gelbliche Lösung völlig klar und fällt dann mit so viel Essigsäure, dass die Flüssigkeit sehr schwach sauer reagirte. Hierbei schied sich, in reichlicher Menge, Substanz in voluminösen, weissen, käsigen Flocken ab, rasch zu einer dichteren, weissen, käsigen Masse, welche leicht filtrirt und mit Wasser gewaschen werden konnte, sich zusammensetzend. Die *gefällte Masse löste sich in starkem Weingeist wieder völlig klar* zu einer gelblichen Flüssigkeit — während Caseïn, wenn es vorhanden gewesen wäre, als unlöslich in Weingeist, hätte zurückbleiben müssen — aus welcher *absoluter Alkohol,* nachdem sie etwas concentrirt war, *eine Materie fällte,* die *keine Verschiedenheit* von dem in *gleicher Weise abgeschiedenen Rohfibrin erkennen liess;* ebenso, wenn man diese Flüssigkeit mit viel Wasser mischte, um dadurch Fibrin zu fällen. Die *Zusammensetzung der gefällten Substanz* ist *von der des Rohfibrins nicht verschieden,* obwohl, wie ich bemerken muss, nach dem Zusatz der Säure ein sehr schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerklich war und ein mit Bleilösung getränktes Papier dicht über der Fällungsflüssigkeit schwach gebräunt wurde.

Die Zusammensetzung ist, wie folgt:

0,2102 Grm. gaben 0,4214 CO_2 und 0,143 H_2O = 0,1149 C und 0,0158 H.

0,381 Grm. gaben 0,4254 Pt = 0,0604 N.

0,9835 Grm. gaben 0,046 schwefelsauren Baryt = 0,0063 S.

In Procenten:

C	54,66	p.C.
H	7,51	„
N	15,85	„
S	0,65	„
O	21,33	„

Mit absolutem Alkohol entwässert und dann über Schwefelsäure getrocknet ist dieses Fibrin, gleich dem Rohfibrin, von hornartiger Beschaffenheit, zäh und nicht pulverisirbar. Im frisch gefällten Zustande bildet es weisse käsige Flocken, die sich allmählich mehr und mehr zusammenziehen, doch auch dann nur lose an einander haften und der Eigenschaft gänzlich entbehren, in diesem Zustande eine innig zusammenhängende, dehnbare, dem Weizenkleber vergleichbare Masse zu bilden. Lässt man etwas grössere Mengen des Niederschlags bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure stehen, so tritt viel Wasser aus, das man klar abgiessen kann, während die Substanz, zu Klümpchen geballt, aus einander reisst, und dann langsam zu festen hornartigen Stücken eintrocknet.

Es muss erwähnt werden, dass die Fällungsflüssigkeit nach dem Verdampfen einen Rückstand gab, in welchem ausser essigsaurem Kali nichts Bemerkenswerthes enthalten war.

3) Obwohl die unter 1) und 2) erwähnten Versuche dafür sprechen, dass das Maisfibrin eine homogene Substanz ist, liess sich doch annehmen, dass durch Behandlung mit verdünnten Säuren eine Zerlegung desselben gelingen und es als ein Gemenge zweier oder mehrerer Proteïnstoffe erkannt werden könnte. Ausführliche durch analytische Bestimmungen erläuterte Versuche in dieser Richtung habe ich nun zwar nicht angestellt, indessen bieten die nachstehend mitgetheilten qualitativen Versuche kaum eine Aussicht, andere Resultate, als bei den Versuchen unter 1) und 2) zu erlangen.

Die Substanz löst sich bei feiner Zertheilung, z. B. trocken zu feinem Pulver gefeilt, in verdünnter Essigsäure bei längerer Einwirkung zum Theil zu einer weisslich trüben Flüssigkeit auf, niemals aber vollständig, immer mit Zurücklassung

einer beträchtlichen Menge ungelöster Materie. Die abgegossene Lösung giebt mit Kali, noch bevor sie völlig neutralisirt ist, einen weissen, käsig flockigen Niederschlag, in seinem Verhalten völlig gleich dem, welchen Essigsäure in alkalischer Lösung erzeugt, so dass an der Identität der gefällten Substanzen kaum zu zweifeln ist. Die nicht gelöste Masse löst sich in Kali leicht auf, und wird dann durch Säure wieder gefällt, ohne dass sich ein Unterschied von dem auf gleiche Weise gefällten Maisfibrin nachweisen lässt. Die Löslichkeit in Essigsäure nimmt mit Concentration der letzteren zu, und concentrirte Säure bewirkt vollständig klare Lösung; kochende verdünnte Säure löst nur wenig auf, weil das Fibrin beim Kochen sofort in die unlösliche Modification übergeht. Dieser letzteren Beobachtung gegenüber muss erwähnt werden, dass in der Kälte bereitete Lösung durch Kochen nicht getrübt wird.

Gestützt auf diese, durch häufige Wiederholung der unter mancherlei Abänderungen ausgeführten Versuche hinlänglich bestätigten Beobachtungen, durfte ich annehmen, dass weiter gehende Versuche, gleich den erwähnten qualitativen, das Resultat haben würden, was die Versuche unter 1) und 2) ergaben, also ebenfalls beweisen würden: *das Maisfibrin ist kein Gemisch mehrerer Proteïnstoffe, sondern eine durchaus gleichartige Substanz.*

In der folgenden Wiederholung der bereits angeführten Analysen von den verschiedenen Präparaten in übersichtlicher Zusammenstellung, tritt die grösste Uebereinstimmung in Bezug auf die Zusammensetzung deutlich hervor. Es enthalten:

	Rohfibrin		*Fibrin* durch Wiederauflösen in Spiritus u. s. w. gewonnen	*Fibrin in Kali gelöst und durch Säure gefällt*
	A.	B.		
C	54,66	54,71	54,76	54,66
H	7,45	7,50	7,57	7,51
N	15,50	15,53	15,45	15,85
S	0,69	22,26 (S + O)	22,22 (S + O)	0,65
O	21,70			21,33

Hieraus ergiebt sich als Mittel (mit Rücksicht darauf, dass der S-Gehalt von 0,69 der richtigere ist):

C	54,69
H	7,51
N	15,58
S	0,69
O	21,53

Stepf, welcher in dem von ihm als Zeïn bezeichneten Körper nur den Gehalt an N bestimmte, fand als Mittel von 4 gut übereinstimmenden Versuchen 15,6 p.C. N, welches Resultat mit dem von mir erhaltenen übereinstimmt.

5) Eigenschaften und Reactionen des Maisfibrins.

Verschiedene wichtige Eigenschaften sind schon in der bisherigen Darstellung hervorgehoben worden, doch sollen sie, so weit dies nöthig ist, nochmals besonders angeführt werden. Zur richtigen Beurtheilung des Körpers ist namentlich die Kenntniss seiner Löslichkeitsverhältnisse von Bedeutung.

In Wasser löst es sich, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen damit auf, wird vielmehr in letzterem Falle, ebenso wie bei anhaltendem Kochen mit wässrigem Weingeist, sehr verdünnten Säuren, in eine, in Spiritus, verdünnten Säuren und Alkalien unlösliche Modification übergeführt. Bei Bildung derselben aus Lösungen in schwachem Weingeist erscheint die unlösliche Masse frisch, durchsichtig, gallertartig; getrocknet ist sie hornartig, quillt aber in concentrirter Essigsäure wieder zu einer durchsichtigen Gallerte auf, ohne sich zu lösen.

Das *Verhalten gegen Weingeist* ist je nach der Stärke desselben verschieden. Sehr wässriger Weingeist löst in der Kälte nur Spuren davon auf, in der Hitze einen Theil, mit Ueberführung des anderen zu unlöslicher Substanz. Bei 50 bis 60 p.C. Tr. Alkoholgehalt *erfolgt durch Kochen klare Lösung*, die aber *erkaltend*, das *Fibrin vollständig wieder abscheidet* in Form einer *dichten zusammenhängenden, zähen* und *durchscheinenden Masse.*

Weingeist von 70—90 p.C. Tr. löst schon in der Kälte und um so leichter, je concentrirter er ist, bei mässigem Erwärmen erfolgt die Auflösung schnell und man erhält eine klare gelbliche Flüssigkeit, die auch nach völligem Erkalten,

wenn 80—90procentiger Spiritus angewendet war, klar bleibt. Diese Lösungen in möglichst starkem Spiritus können durch Destillation concentrirt werden, bis der *Rückstand ölige Consistenz zeigt, ohne dass nach dem Erkalten*, selbst nach Wochen, *Gelatiniren eintritt* oder *irgend eine Ausscheidung erfolgt*, wogegen, wenn *schwächerer Spiritus* angewendet und dieser durch Destillation noch *weiter geschwächt* ist, der erkaltete ölige Rückstand sich *allmählich trübt* und *langsam* einen Theil *Fibrin* als *zusammenhängende, zähe, gallertartige Substanz abscheidet.*

Ein ganz gleiches Verhalten zeigt das *Glutenfibrin* des *Weizenklebers*, so dass Maisfibrin in dieser Beziehung wie noch in mancher anderen, von diesem nicht zu unterscheiden ist.

Eine bis zur öligen Consistenz concentrirte Fibrinlösung in starkem Spiritus, die beim Erkalten nicht gelatinirt, ist sehr geeignet, *grössere dünne Platten* und *Häute von der Stärke einer Collodiumhaut* darzustellen. Bringt man eine Anzahl Tropfen davon auf eine gereinigte Glasplatte, bewegt diese so durch Hin- und Herneigen der Platte, dass eine zusammenhängende Flüssigkeitsschicht gebildet wird, und überlässt solche dann bei vollkommen horizontaler Lage der Austrocknung, so kann man nach Verlauf einiger Stunden — bei dicker Schicht nach 8—12 Stunden —, löst man mit dem Messer ringsum an den Rändern, die trockne Masse leicht als farblose zusammenhängende Haut oder Platte ablösen. Beim Trocknen wird die Substanz vorübergehend mattweiss, ist aber völlig trocken immer durchsichtig und klar, in sehr dünner Schicht farblos, bei einiger Dicke jedoch gelblich und etwas matt. Die dünnen Häute besitzen einen solchen Zusammenhang, dass man sie, ohne sie im Geringsten zu verletzen, in beliebiger Weise biegen und falten kann; sie zeigen sich, gleich (durch Feilen) gepulvertem Fibrin, stark elektrisch, namentlich frisch dargestellt, indem sie sich begierig an Hände, Messer etc. anhängen; aber auch stärkere Platten sind so biegsam, dass sie sich wie Papier zusammenfalten und rollen lassen, ohne zu reissen, werden jedoch mit der Zeit etwas spröde, so dass sie bei starkem Biegen brechen oder reissen.

Man kann solche Fibrinhäute leicht in fast beliebiger

Grösse herstellen und frei von den kleinsten Rissen und Poren; es ist jedoch für die Gewinnung sehr dünner Häute gut, die concentrirte syrupdicke Lösung mit starkem Spiritus etwas zu verdünnen und die Lösung kalt, nicht heiss auf die Platte zu giessen.

Diese Eigenschaft des Maisfibrins, *feste Häute bis zu sehr geringer Dicke zu bilden* ist *sehr bemerkenswerth* und in *gleicher Weise bisher wohl noch bei keinem Proteïnkörper beobachtet worden;* sehr ähnlich verhält sich, wie ich in früheren Mittheilungen über die Bestandtheile des Weizenklebers *) gezeigt habe, das *Gluten-Fibrin.*

Verhalten zu Alkalien und Säuren.

In Bezug auf das Verhalten zu Alkalien ist hervorzuheben, dass sich das Maisfibrin in alkalischem Wasser von 0,1 p.C. Gehalt an Kali oder Natron auch bei niederer Temperatur völlig klar, wenn es vorher getrocknet war, nur etwas langsam, zu einer gelblichen Flüssigkeit auflöst; wenig löslich dagegen ist es in Ammoniak, das, selbst im concentrirtesten Zustande nur geringe Mengen davon aufnimmt. Aus der Lösung in Kaliwasser wird es durch Zusatz von Säure bis zur sauren Reaction in weissen, voluminösen käsigen Flocken, die sich allmählich dichter zusammensetzen, *unverändert* (doch mit Verlust einer sehr kleinen Menge Schwefel) gefällt. Wie bei anderen Proteïnkörpern geben die meisten Metallsalze in dieser Lösung Niederschläge, welche geringe Mengen der angewandten Metalloxyde enthalten.

Basisch phosphorsaure, kohlensaure Alkalien zeigen eben so wenig wie Kalk- und Barytwasser eine bemerkenswerthe Einwirkung.

Von concentrirter Essigsäure, Eisessig, wird unverändertes Maisfibrin in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen, klar, mit gelblicher Färbung der Flüssigkeit gelöst und bei Zusatz von Kali oder Ammoniak mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder gefällt. Verdünnte Säure zeigt eine erhebliche Einwirkung nur dann, wenn die Substanz fein zertheilt ist; beim Erhitzen damit wird dieselbe grössten-

*) Dies. Journ. **91**, 307.

theils in die unlösliche Modification übergeführt und beim Abdampfen einer klaren Lösung bilden sich oben aufschwimmende zähe Häute. In dieser Modification wird es auch von Eisessig nicht gelöst, sondern quillt darin nur zur durchsichtigen Gallert auf.

Eine klare Lösung in Eisessig trübt sich durch Zusatz von Wasser stark milchig, ohne, auch bei längerem Stehen, einen Niederschlag zu geben; ebenso erscheinen die bei Behandlung mit kalter verdünnter Säure entstandenen Flüssigkeiten milchig getrübt.

Aus den klaren Lösungen in Eisessig, sowohl wie den trüben in verdünnter Essigsäure, *fällen gelbes Blutlaugensalz*, Lösungen von *basisch essigsaurem Blei*, *essigsaurem* Kupfer und zahlreiche andere Salze *weisse, käsig flockige zu zähen Klumpen zusammenballende Niederschläge*, die unverändertes Fibrin zu seiu scheinen.

Concentrirte Salzsäure giebt nach längerer Einwirkung in der Kälte eine *wenig bräunlich gefärbte* Lösung, die durch Wasser gefällt wird; *violette* oder *blaue Färbung* konnte *niemals beobachtet werden* *).

Schwefelsäure, mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt, löst nach kurzem Kochen klar mit geringer gelbbrauner Färbung; verdünnt mit Wasser bleibt die erhaltene Flüssigkeit klar und erscheint kaum gefärbt. Erwärmt man trocknes Fibrin, mit *concentrirter reiner Schwefelsäure* durchfeuchtet, einige Zeit im Wasserbade, so löst es sich allmählich farblos auf; auf Zusatz von Wasser wird dann ein Theil des Gelösten gefällt, während ein anderer Theil gelöst bleibt. Die so erhaltene *schwefelsaure Fibrinlösung* ist *vorzüglich geeignet*, die *Reaction auf Proteïnstoffe* mit *Kupfersalz* und Kali in *grosser Schönheit* zu zeigen; sie färbt sich damit prächtig violett.

Von dem Verhalten gegen Salpetersäure, Phosphorsäure, Wein- und Oxalsäure ist nur zu erwähnen, dass erstere, auch

*) Da es nun schon für verschiedene Pflanzen-Proteïnkörper (z. B. Haferleim, Bohnenlegumin) constatirt ist, dass sie sich in Salzsäure statt mit blauer oder violetter Färbung, bräunlich gefärbt auflösen, so kann diese Reaction *nicht mehr* als *allen Proteïnstoffen gemeinsam* angesehen werden.

bei anhaltendem Kochen Fibrin nur theilweise auflöst (Säure von 1,2 spec. Gew.), mit den für Proteïnkörper charakteristischen Erscheinungen, die übrigen aber keine bemerkenswerthe Wirkung zeigen.

6) Verschiedenheit des Maisfibrins von dem Glutenfibrin des Weizenklebers.

So gross die Aehnlichkeit auch ist, welche das Maisfibrin in seinem Verhalten zu Weingeist, Wasser und verschiedenen anderen seiner Eigenschaften, mit dem Glutenfibrin (für welches ich anfänglich den älteren Namen „Pflanzenfibrin" beibehalten hatte) zeigt, so sind doch die Unterschiede namentlich im Gehalt an Stickstoff und in dem Verhalten gegen verdünnte Essigsäure, in welcher Glutenfibrin leicht und klar auflöslich ist, erheblich genug, um dasselbe durch die Bezeichnung *Maisfibrin*, da von einem besonderen Namen Zeïn nicht die Rede sein kann, von jenem zu unterscheiden. Die Unterschiede in der Zusammensetzung zeigt folgende Vergleichung.

1) *Glutenfibrin* des Weizenklebers (Mittel von 8 Bestimmungen).

2) *Maisfibrin.*

	1.	2.
C	54,31	54,69
H	7,18	7,51
N	16,89	15,58
S	1,01	0,69
O	20,61	21,53

Die nahe Beziehung beider Körper zu einander wird nicht nur durch das Verhalten gegen Wasser und Weingeist unzweifelhaft angezeigt, sondern auch durch die meisten anderen Eigenschaften, z. B. Unlöslichkeit in Ammoniak, basisch phosphorsauren Alkalien, Kalk- und Barytwasser, zähe Beschaffenheit der Niederschläge aus verdünntem Weingeist etc., insbesondere noch durch das Vermögen der etwas concentrirten Lösung in Weingeist von 70—80 p.C. *langsam zu gelatiniren* und unter *verschiedenen Umständen zähe Häute zu bilden.*

Zum Schluss mag noch in Kürze der Versuche gedacht werden, sowohl aus frischen, als auch aus dem mit warmem Weingeist erschöpften Maispulver, die dem Legumin oder Glutencaseïn ähnlichen Proteïnstoffe darzustellen. Die Behandlung des frischen Maispulvers mit Kaliwasser (mit 0,1 bis 0,2 p.C. Kaligehalt) ergab nun zwar einen nicht unbeträchtlichen, durch Säuren fällbaren Niederschlag, allein seine Zusammensetzung und sein Verhalten nach dem Trocknen gewährten die Ueberzeugung, dass die gefällte Substanz — 30 Grm. von 2000 Grm. Mais — ein sehr unreiner Körper war, dessen weitere Verarbeitung keinen Erfolg haben konnte.

Bessere Resultate erzielte ich bei Anwendung von dem mit warmem Spiritus an Maisfibrin erschöpften Pulver, das, nachdem es stark ausgepresst war, sofort mit reichlichen Mengen Kaliwasser von 0,25 p.C. Gehalt an Kalihydrat, bei der Temperatur von 8° C. behandelt wurde.

Die nach eintägiger Einwirkung durch Decantiren und Filtriren klar erhaltene Lösung gab mit Essigsäure einen käsig-flockigen Niederschlag, dessen Zusammensetznng nach dem Trocknen gefunden wurde:

		Aschefrei berechnet
C . . .	50,35	51,41
H . . .	7,05	7,19
N . . .	17,36 *)	17,72
Asche .	2,07	23,68
O + S .	23,17	

Hiernach kommt derselbe in seiner Zusammensetzung mit dem Proteïnkörper der *Lupinen* und *Mandeln*, welchen ich *Conglutin* **) nannte, nahe überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Conglutin		Substanz aus
	Süsse Mandeln	Gelbe Lupinen	Mais
C	50,24	50,83	51,41
H	6,81	6,92	7,19
N	18,37	18,40	17,72
S	0,45	0,91	23,68
O	24,13	23,24	

*) Mittel von 2 Bestimmungen die 17,40 und 17,32 p.C. N ergaben.

) Dies. Journ. **103, 78—85.

Da die Ausbeute aus 6 Pfund Mais nur circa 15 Grm. betrug, so habe ich von weiteren Versuchen, die Uebereinstimmung mit dem genannten Conglutin sicher festzustellen, absehen müssen und muss dies späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

LXVI.

Ueber einige Bestandtheile von *Fraxinus excelsior* L.

Von

Dr. Wilh. Fried. Gintl,

Docenten für Chemie an der k. k. Universität zu Prag.

(Im Ausz. a. d. **59**. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Januar 1869.)

(Fortsetzung von Bd. **104**, p. 491.)

In ersten Theile meiner Abhandlung „über einige Bestandtheile von *Fraxinus excelsior* L.“ habe ich unter den Bestandtheilen der Blätter auch eine Säure angeführt, zu deren Untersuchung es mir damals an Material gebrach. Ich bin heute, nach Beendigung einer weiteren Reihe von Untersuchungen in der Lage, Bestimmtes über die Natur jener Säure mittheilen zu können. Wie ich bereits an der erwähnten Stelle angeführt habe, findet sich das Bleisalz der zu besprechenden Säure in grösster Menge in den ersten Fractionen des Niederschlags, der durch Fällung des wässrigen Blätterinfusums mit neutralem, essigsauren Bleioxyd erhalten werden kann, ohne dass indess nicht auch geringe Quantitäten dieser Säure in den späteren Fractionen nachweisbar wären Das Verfahren, welches ich zur Reindarstellung der Säure in Anwendung brachte, will ich im Folgenden in Kürze mittheilen. Eine einer Quantität von 35 Pfund trockener Blätter entstammende Partie eines heiss bereiteten Infusums wurde nach dem Erkalten so lange mit neutralem essigsauren Bleioxyd versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Die so erhaltene, gelbbraun gefärbte Fällung wurde nach dem Abfiltriren und möglichst vollkommenem Aussüssen mit Wasser, noch feucht in siedend heisses Wasser eingetragen, dem circa

5 p.C. an concentrirter Essigsäure zugesetzt worden waren. In dieser Flüssigkeit löste sich der grösste Theil des Bleiniederschlags, und es blieb nur ein verhältnissmässig geringer Antheil eines grobflockigen, graubraun gefärbten Niederschlags (vornehmlich Bleipectinat nebst phosphorsaurem und schwefelsaurem Bleioxyd) ungelöst zurück. Die erhaltene schwach-gelb gefärbte Lösung wurde noch siedend heiss von dem ungelösten Antheile durch Filtration getrennt und abkühlen gelassen. Nach vollständigem Erkalten hatte sich eine ziemliche Menge eines körnig krystallinischen bräunlich gefärbten Sediments gebildet, das vornehmlich aus der Bleiverbindung der im Folgenden zu besprechenden Säure bestand, während in der Lösung sich hauptsächlich neben einem geringen in Auflösung verbliebenen Reste desselben Bleisalzes, Gerbsäure fand, von der nur ein kleiner Antheil mit in den Niederschlag eingegangen war. Dieser wurde nunmehr auf einem Filter gesammelt, gewaschen und sodann unter Wasser mittelst Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte, schwach weingelb gefärbte Flüssigkeit wurde nun im Wasserbade soweit verdampft, bis ein zäher Syrup resultirte, welcher nach völligem Erkalten mit einer grösseren Menge höchst rectificirten Alkohols behandelt wurde, von dem ein grosser Theil der syrupdicken Masse aufgenommen wurde, während eine Quantität eines schmutzig graubraun gefärbten Gerinsels (vornehmlich aus einem Rest von Pectin, sowie, wie sich später erwies, aus dem abgeschiedenen Kalksalze der Säure bestehend) ungelöst zurückblieb, und durch Filtration von der durch Zersetzungsproducte der Gerbsäure dunkelbraun gefärbten, die Hauptmasse der in Rede stehenden Säure enthaltenden alkoholischen Lösung getrennt wurde. Nachdem die so erhaltene klare Lösuug durch Destillation von der Hauptmenge des Alkohols getrennt worden war, wurde der Destillationsrückstand mit Wasser aufgenommen, wobei sich eine Portion eines zu harzartigen Klümpchen zusammenbackenden Körpers (der sein Entstehen der Zersetzung der Gerbsäure verdankte) unlöslich abschied. Da Versuche, die immerhin noch ziemlich stark braungefärbte wässrige Flüssigkeit durch Behandeln mit

Schwefelblei oder mit Thierkohle zu entfärben, nicht von dem entsprechenden Erfolge begleitet waren, während ich bei einem Vorversuche die Wahrnehmung gemacht hatte, dass die Säure ein leicht krystallisirbares saures Ammoniumoxydsalz liefere, so verwandelte ich das ganze vorhandene Säurequantum, durch Neutralisation der Hälfte der Lösung mit kohlensaurem Ammoniumoxyd und Zumischen der anderen Hälfte, in ein solches saures Ammoniumoxydsalz, das ich zunächst durch Concentration der Flüssigkeit zum Krystallisiren brachte. Nach mehrtägigem Stehen war die ganze Lösung zu einem Haufwerk von Krystallen erstarrt, welche durch Pressen von der anhängenden, dunkel schwarzbraungefärbten Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Nach achtmaligem Umkrystallisiren hatte ich das Salz völlig weiss erhalten, und konnte nunmehr, da es, der Gleichartigkeit der Krystalle nach zu schliessen, nur einer Säure anzugehören schien, diese daraus abscheiden. Zu diesem Ende wurde das Salz in Wasser, worin es ziemlich leicht löslich, aufgelöst und die erhaltene Lösung so lange mit reiner Bleizuckerlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Dieser Anfangs flockige, bald aber krystallinisch werdende, völlig weisse Niederschlag, wurde nach dem Abfiltriren und Waschen, unter möglichst wenig Wasser mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und so nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei eine wasserklare Flüssigkeit erhalten, die beim Verdampfen im Wasserbade einen zähen Syrup lieferte, aus welchem sich bei längere Zeit währendem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure endlich eine nahezu feste, aus einem Haufwerk krümmliger Krystalle bestehende Masse gebildet hatte. Da die so erhaltene völlig weisse Krystallmasse bei dem Versuche, eine Probe derselben in Aether zu lösen, sich als in Aether nicht vollkommen löslich erwies, so wurde die gesammte Quantität derselben mit Aether behandelt und nach längerer Digestion die entstandene Lösung von dem allerdings nur wenig betragenden unlöslichen Antheile, der sich bei der nachherigen Untersuchung als eine Partie unveränderten Ammoniaksalzes erwies, durch Filtration getrennt. Nachdem die ätherische Lösung durch Destillation aus dem

Wasserbade von der Hauptmenge des Aethers befreit worden war, resultirte endlich ein farbloser zäher Syrup, der nach mehrtägigem Stehen in einem trockenen Raume abermals zu einer durchwegs krystallinischen weissen Masse erstarrte. Die so erhaltene Substanz erwies sich völlig aschenfrei. Ich hatte so aus der oben angegebenen Blätterqnantität nahezu 15 Grm. Substanz gewonnen.

Nachdem mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit angenommen werden durfte, dass die auf dem angegebenen Wege erhaltene Substanz, eine von anderweitigen Verunreinigungen freie Verbindung darstelle, wurde dieselbe der Elementaranalyse unterworfen. Da die qualitative Prüfung Abwesenheit jeglichen Stickstoffgehalts erwiesen hatte, so wurde die Analyse durch Verbrennen der Substanz mittelst Kupferoxyd unter schliesslicher Anwendung eines Sauerstoffstromes vorgenommen.

Ich erhielt hierbei folgende Zahlen:

1) 0,274 Grm. der bei 100° C. im Kohlensäurestrome getrockneten Substanz lieferten 0,36 Grm. Kohlensäure und 0,115 Grm. Wasser.
2) 0,2135 Grm. gleichfalls bei 100° C. im Kohlensäurestrome getrockneter Substanz lieferten 0,2815 Grm. Kohlensäure und 0,08425 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich eine procentische Zusammensetzung, die recht gut auf die Formel $\mathrm{C}_4\mathrm{H}_6\mathrm{O}_5$ passt.

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
C_4	48	35,82	35,83	35,96
H_6	6	4,48	4,63	4,38
O_5	80	59,70	59,54	59,66
Aeq.	134	100,00	100,00	100,00

Da auch die Reactionen der in Rede stehenden Substanz in den meisten Punkten viel Uebereinstimmung mit den Angaben zeigten, wie sie von verschiedenen Autoren über das Verhalten der Aepfelsäure gemacht werden, so sah ich mich bemüssigt, zur Lösung der Frage, ob die von mir erhaltene Substanz wirklich Aepfelsäure und nicht etwa blos dieser isomer oder polymer sei, eine Reihe weiterer Untersuchungen mit derselben vorzunehmen und neben anderem beson-

ders die Salze derselben und deren Zusammensetzung zu untersuchen.

Was zunächst das physikalische Verhalten der Substanz anlangt, so stimmt dies so ziemlich mit dem der Aepfelsäure zukommenden überein und ich hätte als abweichend von diesem nur zu erwähnen, dass ich den Schmelzpunkt meiner Substanz nicht bei 83° C., sondern zu wiederholten Malen bei 85° C. — 85,5° C. liegend, bestimmte, bei welcher Temperatur die über Schwefelsäure getrocknete Substanz übrigens nichts an Gewicht verliert. Die einmal geschmolzene Substanz erhält sich selbst nach vollkommenem Erkalten längere Zeit hindurch in Form eines durchsichtigen zähen Syrups und geht erst nach Tagen wieder in die krystallisirte Modification über. Dass übrigens die von mir dargestellte Substanz keineswegs so schwer krystallisirbar sei, als das von der Aepfelsäure angenommen wird, geht schon aus dem im Vorgebenden mitgetheilten hervor, und ich möchte hier nur noch darauf hinweisen, dass ich nur in jenen Fällen einen hohen Grad von Unkrystallisirbarkeit auch an der von mir dargestellten Substanz bemerkt habe, wo dieselbe noch nicht völlig rein erhalten war. Die Löslichkeitsverhältnisse meiner Substanz fand ich im Allgemeinen übereinstimmend mit den für Aepfelsäure angegebenen, und in dieser Beziehung abweichend wäre nur die verhältnissmässig bedeutende Löslichkeit meiner Substanz in Aether, in welchem Lösungsmittel Aepfelsäure sich nach einigen Angaben nicht lösen soll. Bei der Untersuchung einer wässrigen Lösung der Substanz (in dem Verhältniss von 1 : 6 gelöst) auf ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht, konnte ich bei Anwendung einer Flüssigkeitsschicht von 15 Cm. Länge an einem sehr empfindlichen Duboscq keinerlei Drehung der Polarisationsebene wahrnehmen.

Von Salzen dieser Säure habe ich das Silbersalz, das Bleisalz, Barytsalz, Kalksalz und endlich das saure Ammoniumoxydsalz dargestellt und analysirt. Ich lasse die Ergebnisse dieser Untersuchungen im Nachstehenden folgen.

I. Das neutrale Silbersalz, durch Fällen einer mit Ammoniak nahezu neutralisirten Lösung der Säure, mittelst salpeter-

saurem Silberoxyd dargestellt, erhielt ich von, mit den Angaben über das neutrale äpfelsaure Silberoxyd, völlig übereinstimmender Beschaffenheit.

Bei der Analyse des bei Ausschluss des Tageslichts dargestellten völlig weissen Salzes erhielt ich folgende Zahlen:

1) 0,3805 Grm. Substanz bei 100° C. im Kohlensäurestrom ohne merkbaren Gewichtsverlust getrocknet, hinterliessen beim Glühen im Porcellantiegel 0,23575 Grm. Silber.
2) 0,2885 Grm. Substanz wie oben bei 100° C. im Kohlensäurestrome getrocknet lieferten 0,1793 Grm. Silber.
3) 0,5615 Grm. Substanz wie oben getrocknet lieferten mit Kupferoxyd verbrannt, 0,282 Grm. Kohlensäure und 0,06225 Grm. Wasser.
4) 0,615 Grm. Substanz lieferten in gleicher Weise getrocknet und verbrannt 0,31075 Grm. Kohlensäure und 0,067 Grm. Wasser.

Diese Zusammensetzung stimmt völlig mit der des neutralen äpfelsauren Silbersalzes überein, das nach den Arbeiten von Liebig, Jlisch, Luck u. A. nach der Formel $C_4H_4Ag_2O_5$ zusammengesetzt ist.

		Ber.	Gef.				Mittel
			I.	II.	III.	IV.	
C_4	48	13,79	—	—	13,69	13,78	13,73
H_4	4	1,15	—	—	1,25	1,21	1,23
Ag_2	216	62,07	61,95	62,14	—	—	62,04
O_5	80	22,99	—	—	—	—	23,00
Aeq.	348	100,00	—	—	—	—	100,00

II. Das neutrale Bleisalz erhielt ich durch Fällen einer Auflösung von reiner Substanz mit neutralem essigsauren Bleioxyd, und Lösen des erhaltenen voluminösen weissen Niederschlags in kochend heissem Wasser, aus welcher Lösung es sich nach dem Erkalten in Form von weissen seidenglänzenden Nadeln ausschied. Den Bleigehalt dieses Salzes fand ich in der bei 110° C. getrockneten Substanz bei zwei Bestimmungen, einmal = 65,69 p.C., ein zweites Mal = 65,60 p.C. an Bleioxyd und es stimmen diese Resultate recht gut mit der Formel $C_4H_4PbO_5$, wie sie dem neutralen äpfelsauren Bleioxyd zukommt, überein, welche 65,78 p.C. Bleioxyd fordert.

Bei dem Umstande, dass das lufttrockene Salz beim Erhitzen auf 110° C. 13,82 p.C. an Wasser verloren hatte, würde sich für dieses die Formel, $C_4H_4PbO_5 + 6aq$, ergeben, welche 13,74 p.C. Wasser erheischt, und es würde also auch bezüglich des Wassergehalts das von mir dargestellte Bleisalz mit dem wasserhaltigen äpfelsauren Bleioxyd, mit dem es auch im übrigen Verhalten übereinstimmt, identificirt werden können.

III. Das neutrale Baryumsalz wurde durch Neutralisation einer Auflösung der Säure mit einer Lösung von Aetzbaryt erhalten. Die in der Kälte vollkommen klare Lösung des Salzes schied beim Erwärmen eine Partie eines schwerpulverigen weissen Niederschlags ab, der bei der Analyse sich als nach der Formel, $C_4H_4BaO_5$, zusammengesetzt, also analog dem wasserfreien neutralen Baryumsalze der Aepfelsäure erwies.

1) Es gaben 0,255 Grm. Substanz bei 150° C. ohne erheblichen Gewichtsverlust getrocknet = 0,22 Grm. schwefelsauren Baryt.
2) 0,3117 Grm. Substanz wie oben bei 150° C. getrocknet, 0,269 Grm. schwefelsauren Baryt.
3) 0,54575 Grm. Substanz bei 110° C. getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,354 Grm. Kohlensäure und 0,07875 Grm. Wasser.

		Ber.	Gef.			Mittel
			I.	II.	III.	
C_4	48	17,83	—	—	17,69	17,69
H_4	4	1,48	—	—	1,60	1,60
BaO	153	56,91	56,65	56,66	—	56,65
O_4	64	23,78	—	—	—	23,06
Aeq.	269	100,00	—	—	—	100,00

Wurde die Auflösung des Salzes, um die Abscheidung der wasserfreien Verbindung zu vermeiden, nicht bei erhöhter Temperatur, sondern über Schwefelsäure im Vacuum verdampft, so resultirte endlich eine weisse kaum merklich krystallinische Masse eines wasserhaltigen Baryumsalzes, dessen Barytgehalt bestimmt und entsprechend der Formel, $C_4H_4BaO_5 + 2aq$, gefunden wurde. Bekanntlich hat auch schon Hagen ein Baryumsalz der Aepfelsäure analysirt, dem diese Formel zukommt.

1) Es lieferten 0,4635 Grm. Substanz lufttrocken, 0,37125 Grm. schwefelsauren Baryt.
2) 0,2365 Grm. Substanz ebenfalls lufttrocken, 0,1905 Grm. schwefelsauren Baryt.

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
$Є_4H_4Θ_4$	116	40,41	—	—
$BaΘ$	153	53,31	52,62	52,91
2aq.	18	6,28	—	—
Aeq.	287	100,00	—	—

IV. Das neutrale Calciumsalz erhielt ich ebenfalls als wasserfreie nnd als wasserhaltige Verbindung. Wurde die durch Neutralisation einer wässrigen Lösung der Säure mit Kalkwasser erhaltene klare Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, so schied sich, bei länger fortgesetztem Kochen zumal, ein weisses körniges Pulver ab, dessen Kalkgehalt der Formel, $Є_4H_4ЄaΘ_5$, entsprechend gefunden wurde.

Es lieferten 0,21675 Grm. der bei 110° C. ohne merklichen Gewichtsverlust getrockneten Substanz 0,122 Grm. an kohlensaurem Kalk. Hieraus berechnet sich ein Kalkgehalt von 32,43 p.C., während die obige Eormel 32,56 p.C. fordert.

Wurde dagegen die Lösung des Salzes so lange mit Alkohol versetzt als noch eine Fällung entstand, so resultirte ein Anfangs flockiger, bald aber krystallinisch werdender Niederschlag, der bei 100° C. getrocknet nnd analysirt einen Kalkgehalt zeigte, der der Formel, $Є_4H_4ЄaΘ_5 + 2aq$, entspricht.

1) Es lieferten 0,2295 Grm. bei 100° C. unter einem Gewichtsverlust von 10,43 p.C. getrockneter Substanz 0,12275 Grm. kohlensauren Kalk.
2) 0,16975 Grm. gleichfalls bei 100° C. unter einem Gewichtsverlust von 10,58 p.C. getrockneter Substanz 0,091 Grm. kohlensauren Kalk.

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
$Є_4H_4Θ_4$	116	61,05	—	—
$ЄaΘ$	56	29,48	29,95	30,06
2aq.	18	9,47	—	—
Aeq.	190	100,00	—	—

Aus dem Gewichtsverlust, welchen die lufttrockene Substanz beim Trocknen bei 100° C. erlitt, liesse sich für die lufttrockene Verbindung die Formel, $C_4H_4CaO_5 + 4aq$, berechnen, eine Zusammensetzung, welche auch an einem Calciumsalze der Aepfelsäure gefunden worden ist.

V. Das saure Ammoniumsalz, wie es in der oben angegebenen Weise behufs der Reindarstellung der Säure erhalten wurde, wurde gleichfalls einer Analyse unterworfen. Da das lufttrockene Salz beim Erhitzen auf 100° C. Anfangs nichts an Gewicht verlor, während nur bei lange fortgesetztem Erhitzen auf diese Temperatur eine Abgabe von Wasser bemerkbar wurde, so wurde zunächst das lufttrockene Salz analysirt.

1) Es lieferten 0,2895 Grm. Substanz mit Kupferoxyd und chromsaurem Kali bei vorgelegtem metallischen Kupfer verbrannt 0,3415 Grm. Kohlensäure und 0,1555 Grm. Wasser.
2) 0,2465 Grm. Substanz in derselben Weise verbrannt, lieferten 0,29 Grm. Kohlensäure und 0,135 Grm. Wasser.
3) 0,508 Grm. Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach der Varrentrapp-Will'schen Methode 0,3285 Grm. Platin.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für die Substanz eine Zusammensetzung, welche durch die Formel, $C_4H_9NO_5$, wie sie dem sauren äpfelsauren Ammoniumoxyd zukommt, ausgedrückt werden kann.

		Ber.	Gef.			Mittel
			I.	II.	III.	
C_4	48	31,79	32,17	31,09	—	32,13
H_9	9	5,96	5,96	6,08	—	6,02
N	14	9,27	—	—	9,14	9,14
O_5	80	52,98	—	—	—	52,71
Aeq.	151	100,00	—	—	—	100,00

Auch im übrigen Verhalten stimmte das von mir dargestellte Salz recht gut mit den Angaben überein, wie sie von Buchner, Liebig und Anderen über das saure Ammoniumsalz der Aepfelsäure gemacht wurden, und ich hätte nur noch die Eigenthümlichkeit desselben, bei länger fortgesetztem Erhitzen auf eine 100° C. selbst nicht übersteigende Temperatur



sich zu zersetzen, hervorzuheben. Mehrfache Analysen, die ich mit durch längere Zeit getrocknetem Salze ausführte, constatirten eine Vermehrung des Kohlenstoffgehalts im Verhältnisse zum Wasserstoffgehalt und Sauerstoffgehalt, ein Umstand der dafür sprechen dürfte, dass das Salz unter Abgabe von Wasser theilweise in ein Amid, sei es der Aepfelsäure oder etwa der Fumarsäure übergeht. Eine vollkommene Umwandlung in einen dieser Körper scheint die Substanz indess in dieser Weise nicht erleiden zu können, denn ich fand selbst in einer durch 24 Stunden bei 100° C. getrockneten Substanz den Kohlenstoffgehalt nicht höher als = 33,27 p.C., während ich bei kürzerer Dauer des Trocknens den Kohlenstoffgehalt = 32,70, 32,78, 32,85 p.C. gefunden hatte. Da mir eine grössere Quantität, ziemlich schön ausgebildeter Krystalle des Salzes zu Gebote stand, so schien es mir nicht unwichtig, auch die Krystallisationsverhältnisse dieses Salzes mit denen des sauren äpfelsauren Ammoniums verglichen zu sehen und es hatte Herr Oberbergrath Prof. Dr. Ritter von Zepharovich die Freundlichkeit auf mein Ansuchen eine Messung der Krystalle auszuführen. Da die Resultate dieser Messungen die völlige Identität der Formen meines Salzes, mit den an dem sauern Ammoniumsalze der Aepfelsäure beobachteten nachweisen, so dürfte es vielleicht nicht überflüssig sein, wenn ich der Mittheilung die mir Herr Oberbergrath Ritter von Zepharovich über diesen Gegenstand zu machen die Güte hatte, hier einen Platz finden lasse:

„Nach den Ergebnissen der Messungen sind die rhombischen Krystalle von sämmtlichen Darstellungen übereinstimmend mit den Krystallen, wie sie an der Verbindung $C_8H_4H_8 + NH_4O + HO$ beobachtet worden sind. Sie sind Combinationen der Formen oP (c), $\frac{1}{2}P\breve{\infty}$ $(q/2)$, $P\breve{\infty}$ (q), $\infty P\breve{\infty}$ (b) und ∞P (p), gewöhnlich nach der Brachydiagonale gestreckt und durch das Vorwalten von $\infty P\breve{\infty}$ taflig; zuweilen sind aber oP und $\infty P\breve{\infty}$ gleichmässig ausgebildet. Häufig erscheinen die Krystalle hemimorph, wie dies von Pasteur angegeben wurde. In der folgenden Vergleichung meiner Messungen (Z) mit den Daten in Rammelsberg's krystall. Chemie, p. 336 (R), ist mit (n) die Anzahl der ein-

zelnen Bestimmungen, aus welchen das Mittel genommen wurde, bezeichnet.

		(Z)	(n)	(R)
$p : p$	an a =	108° 29	3	108° 16
$p : b$	.... =	125° 38	6	125° 52
$q : q$	an c =	104° 17	1	104° 20
$q : c$	.... =	142° 32	1	142° 10
$q : b$	.... =	127° 23	4	127° 50
$^q/_2 : {}^q/_2$	an c =	137° 42	2	137° 34
$^q/_2 : c$	.... =	158° 39	2	158° 47
$^q/_2 : b$	.... =	111° 23	4	111° 13

Ausser den beiden bekannten Spaltungsrichtungen nach oP und $\infty\breve{P}\breve{\infty}$ beobachtete ich noch eine dritte nach $\breve{P}\breve{\infty}$ mit dem geringsten Grade der Vollkommenheit. Uebereinstimmend mit Grailich (Preisschrift 1858, p. 180) fand ich die Ebene der optischen Axen parallel dem Brachypinakoide, in Grailich und Lang's physikalischen Untersuchungen (Sitzgsb. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 1858, 27, 56) hingegen wurde der makrodiagonale Hauptschnitt des Prisma ∞P als Ebene der optischen Axen bezeichnet; nach Grailich ist die erste Mittellinie parallel der Hauptaxe und der scheinbare Axenwinkel in der Luft gemessen = 75° 24."

Aus den im Obigen enthaltenen Ergebnissen meiner bezüglichen Arbeiten geht mit genügender Gewissheit hervor, dass die von mir in der angegebenen Weise aus den Blättern von *Fraxinus excelsior* L. dargestellte Substanz, optisch inactive Aepfelsäure, und also identisch mit jener Aepfelsäure sei, wie sie aus Monobrombernsteinsäure oder aus optisch unwirksamer Asparaginsäure erhalten werden kann, und es findet diese Annahme noch darin eine wesentliche Stütze, dass die in Rede stehende Säure bei einer Temperaturerhöhung auf 150° C. ein Zersetzungsproduct liefert, das sich als Fumarsäure erweist. Es ist dieses sonach keinem begründeten Zweifel unterworfene Vorkommen von optisch inactiver Aepfelsäure als Blattbestandtheil um so interessanter, als meines Wissens diese Säure bisher noch nicht fertig gebildet in der Natur aufgefunden worden ist; und dass sich dieselbe in der

That fertig gebildet in den Blättern vorfindet, darüber dürfte wohl kaum ein Zweifel bestehen.

Anders verhält es sich indess mit der Beantwortung der Frage, ob sich diese Säure in freiem Zustande oder an Basen gebunden in den Blättern von *Fraxinus excelsior* vorfinde. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich eine Partie trockener Blätter zunächst mit Aether, dann mit Alkohol und endlich mit Wasser extrahirt und die betreffenden Flüssigkeiten einzeln auf ihren Gehalt an Aepfelsäure untersucht. Es ergab sich, dass sowohl die ätherische als auch die alkoholische Lösung zwar deutlich nachweisbare Mengen von Aepfelsäure enthielten, aber Mengen, die zu dem Lösungsvermögen des Aethers und des Alkohols für diese Säure, sowie zu der Quantität der in den Blättern vorkommenden Säure in einem äusserst ungünstigen Verhältnisse standen. Dagegen fand sich in dem wässerigen Auszuge die bei weitem grösste Menge der Säure, hier aber als Kalksalz in Lösung, in welcher Verbindung sie sich auch bei längerem Stehen des concentrirten wässerigen Blätterinfusums in Form kleiner harter Kryställchen abscheidet. Es dürfte sonach fast wahrscheinlich sein, dass sich allerdings eine geringe Menge freier Säure im Zellsafte der Eschenblätter findet, wofür auch die deutlich saure Reaction des Blätterinfusums spricht, dass aber die bei weitem grössere Menge derselben als neutrales Kalksalz vorhanden ist. Es stimmt dies auch mit der Mittheilung überein, welche die Gebrüder Garot*) allerdings nur auf Grund einer wie es scheint ziemlich oberflächlich gehaltenen Untersuchung, über das Vorkommen von äpfelsaurem Kalk in den Blättern der gemeinen Esche gemacht haben. Von anderen Säuren, welche sich gewöhnlich als Pflanzenbestandtheile vorzufinden pflegen, habe ich, ausser in im allgemeinen normalen Mengen von

---

*) Die Gebrüder Garot (Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Ser. t. 24, p. 308—311) erhielten bei ihrer Untersuchung der Blätter von *Fraxinus excelsior* eine körnige krystallinische Substanz, die sie für äpfelsauren Kalk hielten, weil sie daraus eine Säure abscheiden konnten, die sich als saurer Syrup ohne Neigung zur Krystallisation repräsentirte und die mit Ammon zur Hälfte neutralisirt ein krystallisirbares Ammonsalz lieferte. Analysirt haben sie die Säure nicht.

Schwefel- und Phosphorsäure nichts vorgefunden. Insonderheit vermochte ich weder Oxalsäure noch Citronensäure, auf deren etwaiges Vorhandensein ich ein besonderes Augenmerk hatte, in den Blättern nachzuweisen. Ob auch die Rinde von *Fraxinus excelsior* diese Aepfelsäure enthält, sowie, ob sich dieselbe vielleicht auch in anderen Theilen dieser Pflanze findet, darüber kann ich vorläufig nichts Bestimmtes mittheilen, da meine Arbeiten über diesen Gegenstand noch nicht zum Abschlusse gelangt sind.

LXVII.

Notizen.

1) Chemische Notizen.

Von

K. J. Bayer,
Chemiker zu Acoz in Belgien.

1) Zinkeisenlegirung.

Dieselbe wurde auf einem Waggon unter Eisenabfällen, die zur Verschmelzung hierher kamen, gefunden. und mir mit der Frage, was es wohl sei, übergeben. Das Product ist stark metallisch glänzend, sehr feinkörnig und so spröde, dass es sich mit der grössten Leichtigkeit zu dem feinsten Pulver zerreiben lässt. Das spec. Gew. fand ich zu 7,485. Vor dem Löthrohr schmilzt es nur schwierig, und verbrennt dabei mit einer sehr intensiven grün-weissen Flamme, einen weissen, braun verlaufenden Beschlag bildend. Salzsäure und Schwefelsäure lösen es leicht, unter Zurücklassung eines geringen schwarzen Pulvers und Entwicklung von stinkendem Wasserstoffgas auf. Wendet man HCl als Lösungsmittel an, so scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten etwas PbCl aus.

Die Analyse ergab:

Zn	83,66 p.C.
Fe	13,00 „
Pb	2,70 „
Sn	0,06 „
Unlöslicher Rückstand	0,20 „
	99,62 p.C.



Dabei noch Spuren von Cd. As konnte ich nicht (nach der Marsh'schen Probe) entdecken.

2) Pyrophosphorsaures Natron (Saures).

Vor Kurzem stellte ich dieses Salz mit Krystallwasser in grossen, durchsichtigen, abgeplatteten hexagonalen Prismen dar, der Formel, $NaOHO^{b}PO_5 + 6aq$, entsprechend.

	Ber.	Gef.
HO	38,12 p.C.	38,03 p.C.

An sehr trockner Luft verwittert es ein wenig nach längerem Liegen. Zur Darstellung löste ich einfach das, aus essigsaurer Lösung des $2NaO^{b}PO_5 + 10aq$, durch Weingeist gefällte und etwas abgewaschene, pulverförmige Salz in Wasser und dampfte zur Krystallisation ein. Es war mir ein leichtes, aus einer nur wenig dem Volumen nach betragenden Lösung bedeutende Krystalle zu erhalten. Ein geringer Rückhalt an essigsaurem Salz scheint die Krystallisation sehr zu begünstigen. Erwärmt man die Krystalle mit HO, so zerfallen sie zu Pulver, welches sich dann sehr leicht in Wasser löst.

---

2) Berichtigung zu meiner Notiz über die Bestimmung des Jods in verschiedenen Flüssigkeiten, speciell im Harn *).

Durch ein Versehen ist die Stundenzahl der Dauer beider Versuche der Jodkalium-Ausscheidung durch den Harn nicht richtig angegeben; es soll nämlich dort stehen:

in der ersten Versuchs-Reihe an Stelle von 92 Stunden 68,
in der zweiten " " " " 97 " 100.

Ferner muss in den Schlussfolgerungen gelesen werden: 3) Die Resorption und Ausscheidung des Jodkaliums aus dem Körper durch den Harn ist in 68—76 Stunden beendigt. Hierbei rechnet man in der zweiten Versuchs-Reihe vom 7. Juni 2^h Nachmittags an, zu welcher Zeit das letzte Quantum Jodkalium eingenommen worden war.

Tiflis, Observatorium 14. April 1869.

Heinrich Struve.

*) Dies. Journ. **105**, 424.

3) Affinage des Golds durch Chlor.

Die bisher übliche Methode der Affinirung des Goldes durch Silber und Scheidung mit Schwefelsäure oder Salpetersäure hat bekanntlich so viel Uebelstände, dass F. B. Miller, Probirer an der Münze von Sydney, versuchte, die Scheidung durch Chlor zu bewerkstelligen. Und dies gelang zur Zufriedenheit (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 506).

Wenn in einem mit Boraxlösung getränkten Thontiegel die Gold-Silber-Legirung geschmolzen und durch den im Deckel befestigten Thonpfeifenstiel ein Strom Chlorgas eingeleitet wurde, so wandelte sich leicht das Silber in sein Chlorid um und konnte, während das Gold schon fest geworden, abgegossen werden. Dabei blieb der zähflüssigere Borax im Tiegel zurück. Während die Operation im Gange war, wurde von Zeit zu Zeit durch einen Thonpfeifenstiel ein wenig der geschmolzenen Masse herausgenommen und probirt, wie weit sie entsilbert war. Der langsame und feuchte Chlorstrom, wenn frei von Luft, bewirkte gar kein Spratzen, sondern schien schnell vom Silber aufgenommen zu werden und die Dichtigkeit des Apparats sowie der gehörige Druck, wurden an der Flüssigkeitssäule beobachtet, die in dem Sicherheitsrohr (7 Fuss lang) des Entwickelungsballons aufstieg. Es wurde in besonderen Versuchen die Menge des verbrauchten Chlors ermittelt; sie betrug etwa das Doppelte von der im Chlorsilber gebundenen. Ebenso prüfte man die so viel gefürchtete Flüchtigkeit des Chlorsilbers; sie zeigte sich so gut wie Null. Dagegen spritzt das ausgegossene Chlorsilber in der Regel, wahrscheinlich weil es Chlor gelöst enthält und dies nachher entlässt.

Die Affinage des Goldes gelingt gleich gut, ob viel, ob wenig Silber dabei ist. Sie wurde in den besten und meisten Fällen auf $^{995}/_{1000}$ gebracht (selbst von $^{852}/_{1000}$ der angewandten Legirung).

Als das Chlorsilber zwischen Eisenplatten reducirt wurde, beobachtete man bei der nachherigen Lösung in Salpetersäure stets Gold, nicht in Gestalt von Kugeln, sondern einer schwarzen Masse und schloss, dass diese durch Reduction aus einem

Goldsalz, natürlich Chlorgold, statt gefunden habe. Es galt also, dem Chlorsilber diesen Gehalt an Gold zu entziehen, ohne den weitläufigen Gang der Reduction und Lösung in Salpetersäure einschlagen zu müssen. Dies gelang in folgender Art: das Chlorsilber wurde geschmolzen und ein wenig Potasche aufgepudert, um etwas Silber zu reduciren. Dieses letztere hatte die Aufgabe, indem es durch die Schmelze durchsank, dem Chlorgold das Chlor zu entziehen und das Gold mit Silber legirt in Kugeln abzuscheiden. So geschah es auch. Das während des Erkaltens noch flüssige abgegossene Chlorsilber war völlig goldfrei. Aber an dem Regulus des Silbergolds blieb eine schwammige Masse hängen, die wahrscheinlich Silberchlorür (schwerflüssiger als das Chlorid) war. Der Tiegel wurde daher nochmals zur Rothgluth gebracht und mit etwas Soda geschmolzen, dann erhielt man einen normalen Silber-Gold-Regulus, der 50 p.C. von jedem Metall enthielt.

---

4) Ueber Butyrosalicylhydrür und Butyrocumarinsäure.

Im Anschluss an frühere Mittheilungen (dies. Journ. **104**, 371), berichtet W. H. Perkin über neue Versuche mit Homologen des Cumarins (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, p. 472).

Eine Lösung des Buttersäureanhydrids in wasserfreiem Aether wurde mit Natriumsalicylhydrür einige Tage in Berührung gelassen, dann filtrirt, mit ein wenig Sodalösung geschüttelt, über wasserfreier Soda getrocknet und destillirt. Nach Weggang des Aethers stieg das Thermometer stetig und zwischen 260—270° C. ging die Hauptmenge über. Das Destillat entsprach der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_3$, d. h. $HC_7H_4(C_4H_7O)O_2$ = Salicylhydrür, in welchem 1 Aeq. H durch Butyryl ersetzt ist, demnach analog dem Acetosalicylhydrür (a. a. O.).

Das *Butyrosalicylhydrür* ist eine ölige Flüssigkeit von 260—270° C. Kochpunkt, schwachem Geruch nach Buttersäure und Salicylhydrür, löslich in jeglichem Verhältniss in Alkohol und Aether. Durch starke Kalilösung wird es sofort zu festen Salzen zersetzt, durch Natronbisulfit scheint es ebenfalls zerlegt zu werden.

Essigsäureanhydrid und Butyrosalicylhydrür auf 140 bis 150° C. einige Stunden erhitzt, liefern mit Wasser Krystalle, die aus Alkohol krystallisirt die Zusammensetzung, $C_{13}H_{14}O_6$, besitzen, d. h. aus der Verbindung von Acetosalicyl mit Essigsäureanhydrid bestehen.

Wenn Butyrosalicylhydrür mit Buttersäureanhydrid und buttersaurem Natron kurze Zeit erwärmt, dann gewaschen und hierauf destillirt wird, so besteht das letzte Drittel des Destillats aus *Butyryl-Cumarin*, d. i. $\left\{\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CO\\C_6H_3\end{matrix}\right)\\\left(\begin{matrix}CO\\C_3H_7\end{matrix}\right)\end{matrix}\right. = C_{11}H_{10}O_2$.

Dieses besitzt abgepresst und aus Weingeist umkrystallisirt den eigenthümlichen Geruch, Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften des fraglichen Cumarins. Seine Entstehung ist demnach völlig analog der Bildung des gewöhnlichen Cumarins.

Butyrylcumarsäure, $C_{11}H_{12}O_3$. Wenn die Lösung des Butyrylcumarins in Kalilauge eingedampft wird, so bildet sich beim Erkalten eine erstarrende Oelschicht, die für sich erhitzt schmilzt, aufkocht, dann teigig wird und aus einer in Wasser löslichen Kaliverbindung besteht, deren Säure durch Salzsäure zur Abscheidung gelangt. Reinigt man sie durch Ausziehen mittelst Chloroform, worin sie leicht löslich ist und nachher durch Krystallisiren aus Weingeist, so hat sie die Zusammensetzung, $C_{11}H_{12}O_3$, d. h. Butyrylcumarin + Wasser. Sie krystallisirt in platten glänzenden Prismen, schmilzt bei 174° C. nicht ohne Zersetzung, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und Chloroform. Sie reagirt nicht auf Eisenoxydsalze und ist nur schwach, doch zerlegt sie im Kochen Soda unter Aufbrausen.

Das *Natronsalz* ist krystallinisch und sehr leicht löslich.

Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{11}AgO_3$, anfangs gelber, dann weisser krystallinischer Niederschlag, ein wenig löslich in Wasser und im Natronsalz, schwärzt sich bei 100°.

Das *Ammoniaksalz* zersetzt sich beim Abdampfen und hinterlässt nur Säure.

5) Hamartit = Hydrofluocerit.

Das unter dem Namen basisches Fluorcerium oder Hydrofluocerit bekannte Mineral von der Bastnäsgrube, dessen Analyse 1838 Hisinger veröffentlichte, hat A. E. Nordenskjöld von Neuem untersucht, weil damals die Existenz des Lanthans und Didyms noch unbekannt war und somit die Formel wohl einer Revision bedurfte (Oefvers. af Akad. Förhandl. 1868, 25, No. 5, 6, p. 399).

Hierbei stellt es sich heraus, dass Hisinger nicht blos in quantitativer, sondern auch in qualitativer Beziehung sich sich geirrt hatte und deshalb vertauscht der Vf. den unpassenden Namen mit dem neuen *„Hamartit"* (von *ἁμαρτανειν*, irren, entlehnt).

Das Mineral ist weder wasserhaltig, noch basisches Fluorcer, denn der Gewichtsverlust, den Hisinger für Wasser und Fluor ansah, ist nichts als Kohlensäure.

Hamartit bildet kleine, wachsgelbe, fettglänzende zwischen Allanitkrystallen eingebettete Drusen, die oft von spiegelnden Flächen begrenzt sind. Diese werden aber nicht von wirklichen Krystallflächen ausgemacht, sondern sind wohl durch die Eindrücke von den Allanitkrystallen entstanden. Inzwischen finden sich doch deutliche Blätterdurchgänge, drei in derselben Zone und einer senkrecht darauf. Wahrscheinlich ist deshalb das Mineral rhombisch und die Durchgänge parallel mit oP, ∞P und $\infty P \infty$. Spec. Gew. = 4,93. Härte = 4. Bis jetzt nur bei Riddarhyttan und zwar selten vorkommend.

Vor dem Löthrohr giebt es kein Wasser, wird zuerst schwärzlich, dann weissgelb, rissig und undurchsichtig, schmilzt aber nicht. Von Soda kaum angreifbar. In Phosphorsalz und Borax langsam löslich, in der Wärme rothbraune, kalt farblose Perle. Im Glasrohr allein schwache Reaction auf Fluor, mit Kalibisulfat starke. Mit Säuren entwickelt es wenig Kohlensäure, geglüht löst es sich leicht in Schwefelsäure und giebt reichlich Fluorwasserstoff aus.

Die Analyse ermittelte den Kohlensäuregehalt dem Volum nach über Quecksilber und Absorption mit Kali. Die

Ceritoxyde wurden durch Kalisulfat gefällt, wieder gelöst, durch Oxalsäure wieder gefällt und gewogen. Trennung des Cers vom Lanthan als basisches Ceroxydsulfat. Fluor minus Sauerstoff durch Gewichtsverlust, Cer als Oxydul berechnet. Phosphorsäure, Thorerde, Yttererde und Didymoxyd abwesend.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $CeF + (Ce_2La_2)CO_4$ (C = 12, O = 16). Rechnet man Hisinger's Daten mit den nöthigen Veränderungen um, so ergiebt sich gute Uebereinstimmung.

	Nordenskjöld	Hisinger	Ber.
Lanthanoxyd	45,77	73,59	46,15
Ceroxydul	28,49		28,60
Kohlensäure	19,50	19,11 (Glühverlust)	20,20
Wasser	1,01	—	—
Fluor minus Sauerstoff	5,23	—	5,05
Kieselerde	—	1,25	—
	100,00	99,71	

6) Ueber das Dimethyl.

Die Frage, ob das sogenannte Methylradical $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$ mit dem isomeren Aethylhydrür $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$ identisch sei, ist zwar schon durch Schorlemmer (dies. Journ. **93**, 253) experimentell bejaht. Indess war es bei der bisherigen geringen Ausbeute in den fraglichen Versuchen wünschenswerth, in grösseren Mengen der zu erhaltenden Chlorverbindung die Resultate Schorlemmer's zu controliren und dies hat W. H. Darling gethan (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, 496).

Zunächst galt es eine ausgiebige Methode für die Bereitung des Dimethyls ausfindig zu machen. Der Vf. prüfte daher zuerst das von Schützenberger empfohlene Verfahren (dies. Journ. **96**, 480), fand dies aber ganz untauglich, weil nicht nur stets Explosionen leicht erfolgen, sondern weil auch der grösste Antheil des mittelst Baryumsuperoxyd erhaltenen Gases Grubengas ist. — Besser erwies sich zwar Frankland's Methode, Jodmethyl mit Zink in zugeschmolzenen Röhren zu behandeln. Aber auch sie gab, wiewohl

reines Dimethyl, dennoch bei der Umständlichkeit der Manipulation eine zu geringe Ausbeute. — Es sah sich daher der Vf. wieder auf die älteste Methode Kolbe's, der wir die Entdeckung dieser Verbindung verdanken, angewiesen und so elektrolysirte er denn essigsaures Kali in einer Thonzelle. Das successiv durch Kalilauge, Nordhäuser Vitriolöl und Kalilauge geleitete Gas brannte nicht leuchtend, hatte schwachen Geruch und besass die verlangte theoretische Zusammensetzung.

Es wurde mit einem gleichen Volum Chlor zuerst im diffusen, dann directen Sonnenlicht behandelt, das Product in ein stark abgekühltes Gefäss mit Kalistücken transportirt und die Verdichtung abgewartet. Diese trat ein, wenn das Chlor oder Dimethylgas nicht mit Luft verunreinigt war, sonst wurde alles mit dem Luftstrom fortgeführt (daher Frankland's Angabe, dass sich bei — 18° C. nichts verdichtete).

Die allmählich gewonnenen 100 Grm. Chlorid wurden durch fractionirte Destillation in 2 Theile geschieden: unter 30° C. und über 30° C. Die Fraction unter 30° C. liess sich durch weiteres Fractioniren in einen Antheil von 11—13° C. Siedepunkt zerlegen, dieser hatte alle Eigenschaften des reinen Aethylchlorürs. Aus ihm wurden zur Verification sowohl Essigäther, wie Alkohol und Essigsäure dargestellt.

Der Antheil über 30° C. liess bei der Destillation $^2/_3$ zwischen 57 und 59° C. übergehen. Dieser bestand aus Monochloräthylchlorür, $\frac{C_2H_4Cl}{Cl}$, wie sein spec. Gew. (bei 6° = 1,198), sein Siedepunkt und sein Chlorgehalt (71,2 p.C., berechnet 71,73) auswiesen.

Daraus und aus den anderweitigen Versuchen Schorlemmer's mit Aethylhydrür ergiebt sich, dass nur ein Kohlenwasserstoff, C_2H_6, existirt, auf welche Weise er auch bereitet werden mag.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

